

Série A, n° 840

N° d'ORDRE : 814 A

THÈSES

PRÉSENTÉES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
MENTION SCIENCES

PAR

PIERRE LHOSTE

1^{re} THÈSE. — Stabilisation des nitrocelluloses.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 11 juin 1958 devant la Commission d'examen

MM. CHAMPETIER . . *Président.*

WILLEMART . . }
MAGAT } *Examineurs.*

PARIS

IMPRIMERIE NATIONALE

1959

Série A, n° 840

N° d'ORDRE : 814 A

THÈSES

PRÉSENTÉES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
MENTION SCIENCES

PAR

PIERRE LHOSTE

1^{re} THÈSE. — Stabilisation des nitrocelluloses.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 14 juin 1958 devant la Commission d'examen

MM. CHAMPETIER. . . *Président*

WILLEMART. . .

MAGAT. . .

Examineurs



PARIS

IMPRIMERIE NATIONALE

1959

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen..... J. PÉRÈS.

G. JULIA.....	T	Analyse supérieure et algèbre supérieure.	DANJON.....	T	Astronomie.
FOCH.....	T	Mécanique physique et expérimentale.	LAPORTE.....	T	Physique générale et radioactivité.
PAUTHENIER.....	T	Électrotechnique générale.	JANET.....	T	Mécanique analytique et mécanique céleste.
DE BROGLIE.....	T	Théories physiques.	PETIT.....	T	Biologie maritime.
PRENANT.....	T	Anatomie et histologie comparées.	QUENEY.....	T	Météorologie et dynamique atmosphère.
GARNIER.....	T	Géométrie supérieure.	GALLIEN.....	T	Embryologie.
PÉRÈS.....	T	Mécanique des fluides et applications.	EICHORN.....	T	Biologie végétale (S. P.C.N.).
LAUGIER.....	T	Physiologie générale.	DE CUGNAC.....		Biologie végétale (S. P.C.N.).
M. CURIE.....	T	Physique (S.P.C.N.).	CAUCHOIS (M ^{lle}).....	T	Chimie physique.
BARRABÉ.....	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	THELLIER.....	T	Physique du globe.
G. DARMOIS.....	T	Calcul des probabilités.	L'HÉRITIER.....	T	Génétique.
J. BOURCART.....	T	Géographie physique et géologie dynamique.	GRIVET.....	T	Radioélectricité.
PLANTEFOL.....	T	Botanique.	PONCIN.....	T	Mécanique générale.
GRASSÉ.....	T	Évolution des êtres organisés.	DUBREIL.....	T	Arithmétique et théorie des nombres.
PREVOST.....	T	Chimie organique.	QUELET.....	T	Chimie organique.
BOULIGAND.....	T	Application de l'analyse à la géométrie.	CAGNIARD.....	T	Géophysique appliq.
CHAUDRON.....	T	Chimie appliquée.	CHAMPETIER.....	T	Chimie macromoléculaire.
WYART.....	T	Minéralogie.	CUVILLIER.....	T	Géologie structurale et géologie appliquée.
TEISSIER.....	T	Zoologie.	JUNG.....	T	Pétrographie.
MANGENOT.....	T	Biologie végétale.	TRILLAT.....	T	Microscopie et diffraction électronique.
P. AUGER.....	T	Physique quantique et relativité.	WIEMANN.....	T	Chimie organique et structurale.
MONNIER.....	T	Physiologie générale.	JACQUINOT.....	T	Spectroscopie et physique céleste.
PIVETEAU.....	T	Paléontologie.	VASSY.....	T	Physique de l'atmosphère.
ROCARD.....	T	Physique (E.N.S.).	DESTOUCHES.....		Théories physiques.
H. CARTAN.....	T	Mathématiques (E.N.S.).	M. PRUVOST.....	T	Géologie.
LAFFITTE.....	T	Chimie générale.	AMIEL.....	T	Chimie générale (P.C.B.).
FAVARD.....	T	Géométrie supérieure.	HOCART.....	T	Minéralogie.
COULOMB.....	T	Physique du globe.	J.-P. MATHIEU.....	T	Physique (P.C.B.).
COUSIN (M ^{lle}).....	T	Biologie animale (S.P.C.N.).	COUTEAUX.....	T	Biol. animale (P.C.B.).
CHRÉTIEN.....	T	Chimie minérale.	MAY.....	T	Biol. animale (P.C.B.).
P. DRACH.....	T	Zoologie.	CHOQUET.....	T	Calcul différentiel et intégral.
KASTLER.....	T	Physique (E.N.S.).	FELDMANN.....	T	Biologie (P.C.B.).
EPHRUSSI.....	T	Génétique.	GUINIER.....	T	Physique des solides.
WURMSER.....	T	Biologie physico-chim.	JOST.....	T	Physiologie comparée.
RIVIÈRE.....	T	Géologie (S.P.C.N.).	FORTET.....	T	Calcul des probabilités.
GAUTHERET.....	T	Biologie végétale (P.C.B.).	SCHWARTZ.....	T	Calcul différentiel et intégral.
LUCAS.....	T	Recherches physiques.	CHOUARD.....	T	Physiologie végétale.
A. THOMAS.....	T	Biologie cellulaire.	MALAVARD.....	T	Aviation.
ARNULF.....	T	Optique appliquée.	BRELOT.....	T	Calcul différentiel.
M. MORAND.....	T	Enseignement de physique.	NORMANT.....	T	Chimie organique.
SOLEILLET.....	T	Physique.	BENARD.....	T	Chimie (P.C.B.).
FORTIER.....	T	Mécanique expérimentale des fluides.	BUVAT.....	T	Botanique (E.N.S.).
			DUGUÉ.....	T	Statistiques mathém

GÉLOSO.....	T	Chimie (S.P.C.N.).	LEDERER.....	T	Chimie biologique.
SOULAIRAC.....	T	Psychophysiologie.	DUBREIL (M ^{me}).....	T	Mathématiques.
ULRICH.....	T	Physiologie végétale.	LELONG (M ^{me}).....	T	Mathématiques (E. N. S.).
MARÉCHAL.....	T	Optique théorique et appliquée.	BELLAIR.....	T	Géologie (S.P.C.N.).
KIRRMANN.....	T	Théories chimiques.	COTTE.....	T	Physique (M.P.C.).
CHADEFAUD.....	T	Botanique.	J.-E. DUBOIS.....	T	Chimie (S.P.C.N.).
DESTRIAU.....	T	Physique (M.P.C.).	LAMOTTE.....		Zoologie (E. N. S.).
LE BRETON (M ^{lle}).....	T	Physiologie générale.	André MICHEL.....	T	Chimie (S.P.C.N.).
SALEM.....	T	Mathématiques générales.	OLMER.....	T	Énergétique générale.
LELONG.....	T	Mathématiques générales.	ROUAULT.....	T	Physique générale.
DEVILLERS.....		Anatomie et histologie comparées.	GAUTHIER.....	T	Mécanique appliquée.
EHRESMANN.....	T	Topologie algébrique.	BARCHEWITZ.....		Chimie physique.
FRANÇON.....	T	Physique (S.P.C.N.).	BROSSEL.....		Physique atomique.
GLANGEAUD.....	T	Géographie physique et géologie dynam.	BUSER.....		Biologie animale (P.C. B.).
GODEMENT.....	T	Mathématiques (M.P. C.).	CAMUS.....		Biologie végétale (P. C.B.).
PISOT.....	T	Calcul des probabilités.	CASTAING.....		Physique générale.
E. ROCH.....	T	Géologie.	CURIEN.....		Minéralogie et cristallographie.
SCHATZMANN.....		Astrophysique.	MOYSE.....		Physiologie végétale.
TERMIER.....	T	Paléontologie stratigraphique.	NOIROT.....		Évolution des êtres organisés.
ZAMANSKY.....	T	Mathématiques générales.	PANNETIER.....		Chimie (P.C.B.).
LENNUIER.....		Physique (M.G.P.).	POSSOMPES.....		Biologie animale (P.C. B.).
RIZET.....		Génétique.	PULLMANN.....		Chimie théorique.
ROUTHIER.....		Géologie appliquée.	TEILLAC.....		Physique nucléaire et radioactivité.
TONNELAT (M ^{me}).....		Théories physiques.	TONNELAT.....		Biologie physico-chim.
DIXMIER.....		Mathématiques (M.P. C.).	VILLE.....		Économétrie.
SOUCHAY.....		Chimie générale.	WILLEMART.....		Chimie (P.C.B.).
AIGRAIN.....		Électrotechnique.	DODÉ.....		Chimie.
BRUSSET.....		Chimie minérale.	FREYMANN.....		Physique (S.P.C.N.).
M. LÉVY.....		Physique théorique.	GUINOCHET.....		Biologie végétale (Orsay).
LENORMANT.....		Physiologie.	ROLLET.....		Chimie (P.C.B.).
CHAIX (M ^{me}).....		Chimie biologique.	JOSIEN (M ^{lle}).....		Chimie (P.C.B.).
HUREL-PY (M ^{me}).....		Biologie végétale (P. C.B.).	CHEVALLEY.....	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
PIAUX.....		Chimie (P.C.B.).	LESNUELLE.....	T	Chimie biologique.
BRUN.....		Mécanique expérimentale des fluides.			

Secrétaire général..... C. MONIER.

À Monsieur JEAN CHEDIN,

Directeur général de l'Institut de recherche appliquée

Ce travail a été effectué au Laboratoire central des Poudres. Je tiens à remercier M. l'Ingénieur général FLEURY, Directeur des Poudres, et M. l'Ingénieur général FAUVEAU, Directeur du Laboratoire central des Poudres pour les possibilités matérielles qu'ils m'ont offertes.

Ma gratitude s'adresse à M. le Professeur G. CHAMPETIER qui a autorisé cette publication, à MM. Jean CHEDIN, Directeur de l'Institut de recherche appliquée et Louis BRISSAUD dont l'aide et les conseils m'ont été précieux.

Mes remerciements vont enfin à mes collaborateurs du laboratoire, en particulier M. NAUD, pour le dévouement dont ils ont fait preuve au cours de cette étude.

PLAN GÉNÉRAL

INTRODUCTION

CHAPITRE I

ÉTUDE ET MISE AU POINT DES MÉTHODES D'ANALYSE

1. Généralités.
2. Dosage de l'acide sulfurique total.
3. Dosage de l'acide sulfurique libre.

CHAPITRE II

ÉTUDE DU MODE DE RÉTENTION DE L'ACIDE SULFURIQUE DANS LES NITROCELLULOSES

1. Généralités.
2. Préparation et examen des échantillons de nitrocellulose.
3. Traitements d'ébullition dans l'eau distillée.
4. Accessibilité aux cations.
5. Expériences complémentaires sur les nitrocelluloses à bas taux d'azote.
6. Interprétation des résultats.
7. Conclusions du chapitre II.

CHAPITRE III

APPLICATION A L'ÉTUDE DES PROBLÈMES DE STABILISATION

1. Généralités.
2. Étude de la stabilisation des cotons poudres fortement nitrés.
 - 2a. Travail expérimental.
 - 2b. Vitesse d'élimination en fonction de la durée et de la température de traitement.
 - 2c. Étude du phénomène de dépolymérisation.
 - 2d. Hypothèse sur le mécanisme de stabilisation.
 - 2e. Relation entre la composition chimique des nitrocelluloses et leur stabilité.
 - 2f. Modifications proposées en vue d'améliorer les procédés classiques de stabilisation.
 - 2g. Procédés non classiques de stabilisation.
3. Influence du taux d'azote sur les problèmes posés par la stabilisation.
 - 3a. Travail expérimental.
 - 3b. Interprétation.
4. Conclusions du chapitre III : Retour sur le mécanisme de fixation de l'impureté sulfurique

INTRODUCTION

Actuellement, la fabrication industrielle de la nitrocellulose se fait en France exclusivement par nitruration de la cellulose au moyen de bains sulfonitriques. Il en résulte que les nitrocelluloses retiennent une certaine proportion d'acide sulfurique qui leur confère une grande instabilité. Il est donc nécessaire de l'éliminer ce que l'on fait par les traitements de stabilisation. D'où l'intérêt de connaître son mode de fixation et la manière dont il évolue au cours de la stabilisation. La littérature renferme déjà de nombreux renseignements sur cette question. Les uns se rapportent aux acides émis dans les eaux de stabilisation, d'autres, moins nombreux, à l'acide restant dans la nitrocellulose.

En effet, le problème est important car les procédés de stabilisation, mis au point empiriquement, consistent en de longues ébullitions dans l'eau, soit à la pression atmosphérique, soit en autoclave. Ils représentent donc des dépenses considérables dues aux fortes consommations de vapeur. A titre d'exemple, indiquons qu'au cours de la première guerre mondiale, il a été consommé 270 000 tonnes de nitrocellulose, et que celle-ci, immergée dans 10 fois son poids d'eau, a dû être portée à 100° pendant 120 heures au cours de la fabrication. Actuellement, il est possible de réduire fortement des consommations de vapeur, par l'emploi d'autoclaves travaillant entre 100 et 130° mais cette économie n'est possible qu'aux prix d'investissements considérables. Nous n'avons donné ces quelques renseignements que pour souligner l'importance économique directe de l'opération. A notre avis, il convient d'y ajouter les frais d'études engagés pour améliorer et abréger les traitements de stabilisation : essais d'agents tensioactifs, d'alcool, de modification du pH, de mélange, tampons, etc., études dont il était bien difficile d'établir la valeur. Enfin, puisque la nitruration par mélanges sulfonitriques a l'inconvénient d'imposer une stabilisation difficile, vaut-il la peine d'envisager d'autres méthodes de nitruration dont le mérite serait de produire des nitrocelluloses stables si les traitements de stabilisation sont susceptibles d'être profondément modifiés dans le sens de la simplification et de l'économie ?

En résumé, nous sommes en présence d'un important problème industriel ayant suscité de nombreux travaux de recherche. Ceux-ci n'ont jamais abouti à des réalisations pratiques parce qu'on ne disposait pas de critères certains de leur validité, faute d'une base théorique suffisante sur le mode de fixation de l'impureté sulfurique facteur essentiel de l'instabilité.

Dans ce travail, nous apportons une contribution à ce sujet, en appliquant à l'étude de l'acide sulfurique dans les nitrocelluloses une méthode de microdosage volumétrique et un procédé de mesure de l'acidité en milieu non aqueux.

En effet, il est possible d'envisager de deux manières la fixation de l'acide sulfurique : formation d'un ester avec la cellulose ou occlusion stérique. Les arguments en faveur de l'une ou l'autre de ces hypothèses étaient tirés principalement de l'étude des divers modes de stabilisation : soit détermination des coefficients d'émission lors de l'ébullition dans l'eau, soit dissolution et reprécipitation des nitrocelluloses. Remarquons que cette dernière méthode, bien connue au laboratoire n'est pas industrielle.

Appliquant des méthodes analytiques précises pour la mesure de l'acide sulfurique total et de l'acide sulfurique libre présents dans la fibre, nous avons repris ces études et interprété les résultats obtenus en fonction de ces deux hypothèses. Précisons qu'on entend par acide sulfurique total, ce qui se transforme en sulfate minéral, lorsqu'on détruit la matière organique en présence d'un excès de base. On exprime ainsi en acide sulfurique la somme des acides libre et combiné chimiquement, présents dans la nitrocellulose. Si, par ailleurs, on dissout la nitrocellulose dans un solvant organique approprié, l'acide sulfurique libre passe en solution et peut être titré par acidimétrie. La différence entre les valeurs représentant les acides sulfuriques libre et total correspond évidemment à l'acide combiné. Il est bien précisé que de telles analyses, pour avoir un sens, doivent être effectuées sur des échantillons abondamment rincés à l'eau distillée froide jusqu'à neutralité des eaux de lavage. Outre la mise au point de la méthode analytique concernant l'acidité libre, dosage potentiométrique en milieu non aqueux, l'originalité du présent travail réside dans la préparation *exécutée entièrement au laboratoire*, de nitrocelluloses de taux d'azote progressifs. Le fait d'avoir préparé les échantillons en laboratoire, ce qui représente un gros travail matériel, nous a permis d'utiliser l'eau distillée pour le rinçage après nitruration, et d'éliminer l'action des cations contenus dans les eaux industrielles, action qui avait vraisemblablement faussé l'interprétation de certains travaux pour lesquels les échantillons avaient été prélevés en usine.

Nous avons préparé dix nitrocelluloses de taux d'azote compris entre 11 et 13,5 p. 100 et par dosage des acides sulfuriques libre et total, nous avons étudié systématiquement les phénomènes d'élimination par ébullition dans l'eau distillée, et de neutralisation *in situ* par des solutions alcalines diluées.

Nous avons fait les constatations suivantes :

L'acide libre a toujours la même valeur que l'acide total.

De plus, *le facteur essentiel du comportement de l'impureté sulfurique est le taux d'azote des nitrocelluloses*. Pour les taux d'azote élevés, supérieurs à 13 p. 100, l'élimination est difficile, plusieurs centaines d'heures d'ébullition, et la neutralisation par les solutions alcalines diluées est impossible. Pour les bas taux d'azote, inférieurs à 11,5 p. 100, l'élimination s'effectue en quelques heures et la neutralisation est remarquablement facile. Nous avons fait à ce sujet une expérience significative sur un échantillon à 11 p. 100 d'azote. Il suffit, immédiatement après nitruration, de le rincer à l'eau non distillée froide pour neutraliser l'acide sulfurique *in situ* en totalité. Pour les taux d'azote intermédiaires, on observe une vitesse d'élimination comprise entre ces extrêmes et une neutralisation partielle.

Aucun de ces résultats ne permet d'accréditer l'hypothèse de l'estérification de la cellulose par l'acide sulfurique. Au contraire, ils peuvent tous être expliqués par l'hypothèse de l'occlusion stérique. L'espace libre entre les chaînes de nitrocellulose étant déterminé par leur encombrement, lui-même fonction du degré d'estérification.

Ainsi se trouvent également expliqués la plupart des expériences antérieures. A titre d'exemple, nous pouvons citer les essais d'agents tensio-actifs dans les eaux de stabilisation, qui donnaient des résultats encourageants dans le seul cas des nitrocelluloses faiblement nitrées. Ou encore, les différences de valeurs entre l'acide sulfurique libre et l'acide sulfurique total, pour les nitrocelluloses à bas taux d'azote, qui faisaient conclure à la présence d'esters alors qu'il s'agissait de sulfate minéraux formés au cours du lavage.

Le seul problème réel de stabilisation étant celui des nitrocelluloses à fort taux d'azote, nous avons cherché à l'approfondir en nous plaçant au point de vue industriel. Nous avons été amené à étudier : l'influence de l'élévation des températures de traitement, de la dépolymérisation correspondante, de la modification du PH, du remplacement de l'eau par l'alcool. Nous avons pu établir une relation entre la composition chimique des nitrocelluloses et leur comportement lors d'une épreuve de stabilité classique, l'épreuve TALIANI. Ceci nous a permis d'énoncer une conclusion précise au sujet des procédés industriels de stabilisation.

Il ne semble guère possible de les modifier de manière profonde dans le sens de la facilité et de la rapidité.

CHAPITRE I

ÉTUDE ET MISE AU POINT DES MÉTHODES D'ANALYSE

I. — GÉNÉRALITÉS

Ces méthodes concernent l'acide sulfurique total et l'acide sulfurique libre c'est-à-dire non combiné chimiquement. Elles s'appliquent à des échantillons dont la préparation exacte, nitration et éventuellement stabilisation, sera décrite plus loin mais qui dans tous les cas ont été avant analyse lavés à l'eau distillée froide, et ceci jusqu'à neutralité des eaux de lavage. Il est très important de vérifier cette neutralité, car si l'acide sulfurique dit « libre » n'est pas combiné chimiquement au sein de la nitrocellulose il y est suffisamment retenu pour être insensible au lavage à l'eau distillée froide. Il se distingue par là des acides qui imprègnent simplement les fibres et qui sont entraînés par l'eau dans les mêmes conditions. La nitrocellulose devant être séchée avant analyse afin de connaître le poids exact des prises d'essai, et les échantillons n'étant pas tous assez stables pour être étuvés à 100°, nous avons opéré de la manière suivante : les échantillons étaient étalés sur des feuilles de papier filtre et la plus grande partie de l'eau s'évaporait à l'air à température ambiante, ensuite la dessiccation était achevée sous vide, à froid, en quelques heures.

Au sujet du dosage de l'acide sulfurique total nous avons utilisé une méthode qui est décrite dans la littérature et que nous employons avec satisfaction au laboratoire depuis plusieurs années. Nous nous contenterons de la décrire au paragraphe 2. Au contraire le dosage de l'acide sulfurique libre dans les nitrocelluloses est un problème complexe au sujet duquel nous n'avons pas trouvé dans la littérature de solution satisfaisante. Nous avons donc été amené à réaliser un travail expérimental de mise au point dans lequel nous avons introduit deux éléments originaux : tout d'abord l'emploi de la potentiométrie en milieu non aqueux à la place des indicateurs colorés; ensuite la confection de mélanges synthétiques, acide sulfurique, nitrocellulose nitrée par l'acide nitrique seul, pour l'étalonnage de la méthode.

II. — DOSAGE DE L'ACIDE SULFURIQUE TOTAL (4)

Le dosage de l'acide sulfurique dans les nitrocelluloses comporte deux opérations :

— la destruction de la matière organique et la mise en solution de l'acide sulfurique;

— le dosage de l'acide sulfurique à l'aide de solutions titrées de chlorure de baryum et de sulfate d'ammonium en présence de rhodizonate de baryum comme indicateur.

La destruction de la matière organique s'effectue suivant la méthode de PIEST (2). Ce procédé consiste en une attaque de la nitrocellulose par l'acide nitrique fumant, qui la dénitre et la transforme en produits d'oxydation et de déshydratation du glucose. Ce résidu qui n'est plus nitré charbonne et brûle lentement sans projection. On opère en présence d'une base alcaline ou alcalino-terreuse qui fixe l'acide sulfurique. La présence d'une base infusible, telle que la magnésie est nécessaire pour obtenir des cendres n'attaquant pas l'émail des capsules. On ne peut en effet utiliser le platine pour cette combustion, à cause du traitement du résidu par l'eau régale. 2,5 grammes de nitrocellulose sont imprégnés de 5 millilitres d'acide nitrique à 90 p. 100, on ajoute 50 milligrammes de carbonate de magnésium. On opère dans une capsule à fond plat de 60 à 80 millilitres. On chauffe d'abord doucement au bain-marie. La nitrocellulose se gélatinise complètement au début du chauffage et la réaction s'amorce après quelques minutes. Si l'on mène avec soin le chauffage, le dégagement des vapeurs nitreuses est régulier et il n'y a pas de projections. Après une demi-heure environ, le dégagement de vapeurs nitreuses s'arrête, et l'on a dans la capsule une masse visqueuse blanche que l'on chauffe sur une petite flamme de Bunsen. La masse se carbonise en gonflant beaucoup. Lorsqu'il ne se dégage plus de fumées, on porte au four à moufle et on brûle le résidu charbonneux à température aussi basse que possible. Les cendres ainsi obtenues sont traitées par 1 millilitre environ d'acide nitrique, puis 1 millilitre d'acide chlorhydrique fumant; on évapore à siccité au bain-marie, on ajoute encore 2 millilitres d'acide chlorhydrique et on évapore de nouveau pour insolubiliser la silice. Le résidu est repris par 5 millilitres d'eau et 1 goutte d'acide chlorhydrique; on chauffe quelques instants sur le bain-marie et l'on ajoute la quantité voulue d'une solution à 10 p. 100 de carbonate d'ammonium ($0,5 \text{ à } 1 \text{ cm}^3$) pour précipiter le fer, l'alumine et la majeure partie du calcium. On filtre sur un très petit filtre à analyse; la capsule et le résidu sont lavés avec 5 centimètres cubes environ d'eau contenant 1 goutte de la solution de carbonate d'ammonium. Le volume total du filtrat doit être de 10 millilitres exactement. Le dosage volumétrique de l'acide sulfurique en présence de rhodizonate de baryum comme indicateur s'opère suivant le procédé de Christina C. MILLER (18). Le filtrat précédent additionné de 1 millilitre d'acide chlorhydrique 2 N est placé dans un bécher de 25 millilitres muni d'un petit agitateur rotatif; il est partiellement immergé dans un autre bécher de 250 millilitres formant bain-marie, placé sur une plaque chauffante électrique. Le liquide est porté à 90° environ et l'on ajoute à raison de 1 millilitre par minute, une solution 0,02 moléculaire de chlorure de baryum. Le volume additionné doit être tel, que tout l'acide sulfurique soit précipité et que l'on ait un excès de 1 à 2 millilitres de solution de chlorure de baryum. On chauffe à 90° pendant 10 minutes, on refroidit vers 25° et on ajoute un volume d'alcool absolu égal au volume total moins 5 millilitres, puis 0,5 millilitres de la suspension de rhodizonate écarlate pour la préparation duquel on se référera à l'article de C. MILLER. On ajoute une solution 0,02 M de sulfate d'ammonium à raison de 1 goutte en 10 secondes, jusqu'à décoloration. Soit a le volume en millilitres de solution 0,02 M de Cl_2Ba , soit b le volume en millilitres de solution 0,02 M de $\text{SO}_4(\text{NH})_2$. Poids en grammes de SO_4H_2 titré $98 \times 0,02 \times \frac{a-b}{1000}$.

Cette méthode permet de doser des quantités d'acide sulfurique allant de 1 à 20 milligrammes avec une précision de ± 2 p. 100.

III. — DOSAGE DE L'ACIDE SULFURIQUE LIBRE

La méthode que nous venons de décrire ne permet pas de distinguer l'acide sulfurique libre de l'acide combiné chimiquement. De nombreux auteurs ont étudié le dosage de l'acidité sulfurique libre sans aboutir à une formule pleinement satisfaisante. Il suffit pour s'en convaincre de noter dans la littérature les diverses méthodes qui ont été décrites. D'année en année, les auteurs proposent de nouveaux modes opératoires.

En 1927, KNIGHT (13) utilise la méthode suivante : 2 grammes de nitrocellulose séchée à 100° sont dissous dans 150 millilitres d'acétone distillée. La nitrocellulose est précipitée par 150 millilitres d'eau et l'acidité est titrée au sein de la suspension par la soude déci-normale en présence de rouge de méthyle.

Nous avons trouvé un autre procédé dans un recueil de méthodes des Imperial Chemical Industries. L'ester est séché par pressage entre des papiers filtre et dissout dans l'acétone. L'acidité est déterminée par titrage au moyen de la soude $\frac{N}{10}$ dans l'alcool méthylique en présence d'un indicateur mixte : mélange à parties égales de rouge neutre et de vert de bromocrésol en solution à 0,1 p. 100 dans l'acétone à 90 p. 100.

LOVECY (15) prépare une solution de nitrocellulose à 2 p. 100 dans l'acétone et titre l'acidité par le carbonate de potassium $\frac{N}{20}$ dans l'acétone aqueuse en présence d'un indicateur mixte : une partie de rouge de méthyle pour deux parties de vert de bromocrésol.

GERTY, auteur d'importants travaux sur la stabilisation de la nitrocellulose, a effectué une critique des différentes méthodes. Selon cet auteur, il est préférable d'opérer avec la nitrocellulose en suspension afin de réduire les risques de saponification et l'acétone est le seul solvant approprié parce qu'il donne pour une concentration donnée les solutions les moins visqueuses. GERTY (9) opère de la manière suivante :

L'échantillon à analyser est pressé entre deux papiers filtre et une prise d'essai de 2 grammes est dissoute dans 100 millilitres d'acétone. On titre par la soude centinormale en présence de 4 gouttes d'un indicateur mixte contenant une partie de rouge de méthyle pour deux parties de vert de bromocrésol en solution dans l'alcool; jusqu'à apparition de la couleur verte dans la solution. On fait un essai à blanc sur l'acétone et on détermine l'humidité de la nitrocellulose sur une partie aliquote de l'échantillon.

Toutes ces méthodes comportent de graves incertitudes. La précipitation de l'ester nitrique dissout au moyen d'une solution aqueuse est un phénomène complexe qui dépend de l'état de dégradation du produit étudié. Le pH auquel commence la saponification en dépend peut être également. Cette incertitude est aggravée du fait que la zone de virage des indicateurs colorés n'est pas la même dans l'eau et les solvants organiques [voir CRAY et WEDSTRIP (6)]. A noter que la concentration en acide sulfurique est faible. Or, nous savons qu'au cours de la neutralisation d'un acide fort par une base forte, le pH évolue de manière caractéristique en fonction de la quantité de base ajoutée. La courbe représentative du phénomène comporte un point d'inflexion appelé point équivalent et qui correspond à la neutralisation quantitative de l'acide par la base. Dans le cas où les réactifs sont concentrés, la courbe comporte en réalité une partie linéaire, mais

quand la concentration des réactifs diminue on constate une déformation des courbes dont la partie droite se réduit sensiblement. Par exemple le choix du pH auquel on arrêtera le titrage d'un acide normal peut être considéré comme exact entre 3 et 11 alors que pour un acide 10^{-3} N l'intervalle se réduit à trois unités, entre pH 6 et pH 9. Il est donc nécessaire dans le cas où l'on opère en milieu dilué d'avoir recours au titrage potentiométrique.

En résumé, le dosage de l'acide sulfurique libre présente deux difficultés majeures :

— l'ignorance du point équivalent dans le milieu solvant et pour les concentrations envisagées;

— la saponification de l'ester nitrique qui est, en solution, instantanée.

Nous avons estimé que ces problèmes n'avaient pas été résolus de manière satisfaisante et nous nous sommes attachés à leur trouver une solution.

Nous nous sommes inspirés de la méthode FRITZ et LISICKI (8) de dosage des acides en milieu non aqueux. Ces auteurs dissolvent la substance à analyser dans un solvant organique et en titrent l'acidité par le méthylate de sodium en solution dans le benzène-méthanol en présence d'un indicateur coloré. Nous avons remplacé l'indicateur coloré par l'établissement de courbes potentiométriques, pH en fonction de la quantité de soude ajoutée, étant bien entendu que le pH n'a qu'une valeur indicative, l'ionisation n'étant pas connue dans un tel milieu.

TRAVAIL EXPÉRIMENTAL

Préparation de la liqueur de méthylate de sodium

Peser environ 6 grammes de sodium dont on lave rapidement la surface avec du méthanol anhydre, puis les dissoudre dans 100 millilitres de méthanol tout en refroidissant et en maintenant à l'abri du gaz carbonique. Ajouter 200 millilitres de méthanol et 1 500 millilitres de benzène.

Appareillage

Burette de précision avec tube d'affluence inférieur relié au flacon de méthylate de sodium, l'ensemble étant protégé de l'atmosphère extérieure par des tubes de chaux et de gel de silice, Ph mètre à électrode de verre.

Mode opératoire

On dissout 1 gramme de la substance à doser dans 50 millilitres d'un mélange 20 millilitres de méthanol, 30 millilitres acétone. On dresse la courbe pH en fonction du volume de base ajouté.

Étalonnage de la solution alcaline

Par neutralisation d'un poids connu d'acide benzoïque (voir fig. 1). Titre du méthylate 0,0195 N. On notera que le résultat coïncide avec le virage au bleu de thymol préconisé par FRITZ et LISICKI (8).

Dosage de l'acide sulfurique en solution dans l'acétone-méthanol

Acide pesé : 0,046 gramme (voir fig. 1).

Acide titré : 0,043 grammes.

On admettra que l'acide est neutralisé quand le Ph mètre indiquera une valeur de 8.

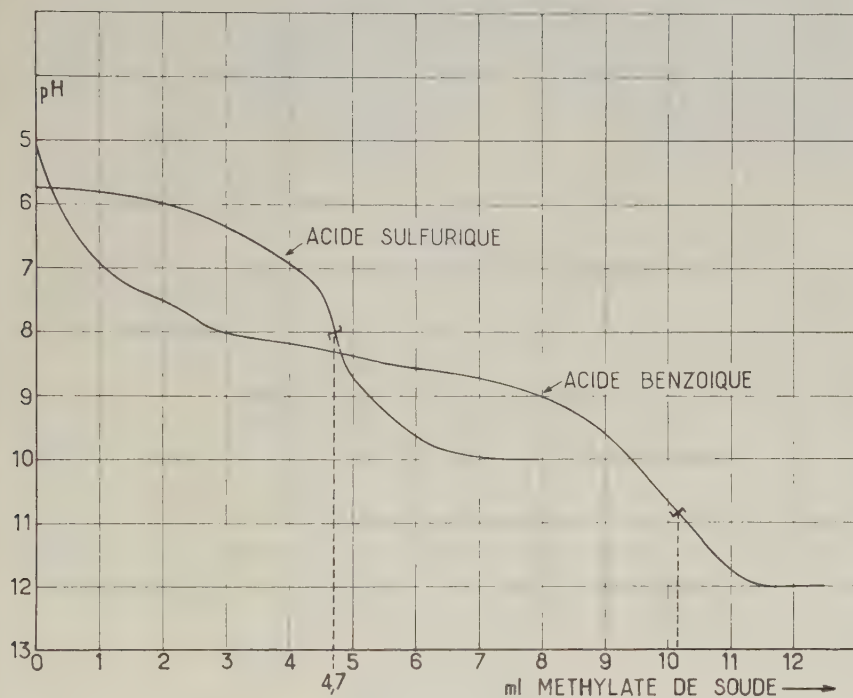


FIG. 1

Dosage de l'acide sulfurique en présence de nitrocellulose

On prépare une série de mélanges synthétiques composés d'acide sulfurique et de nitrocellulose nitrée au moyen de l'acide nitrique seul. On constate (voir fig. 2) une déformation des courbes due à la saponification de l'ester nitrique. Néanmoins, le pH de 8 noté dans l'essai précédent correspond à la neutralisation quantitative de l'acide sulfurique.

Les résultats suivants ont été obtenus pour des mélanges synthétiques préparés par nos soins. La quantité de nitrocellulose dissoute est de 1 gramme. Les quantités d'acide sulfurique correspondent à celles que l'on trouve normalement dans les nitrocelluloses.

	<i>Acide pesé</i>	<i>Acide titré</i>
	—	—
a.....	0,0007 gramme	0,0007 gramme
b.....	0,0018 —	0,0017 —
c.....	0,0056 —	0,0059 —

Cette méthode de dosage peut donc être considérée comme correcte et utilisable dans l'étude envisagée.

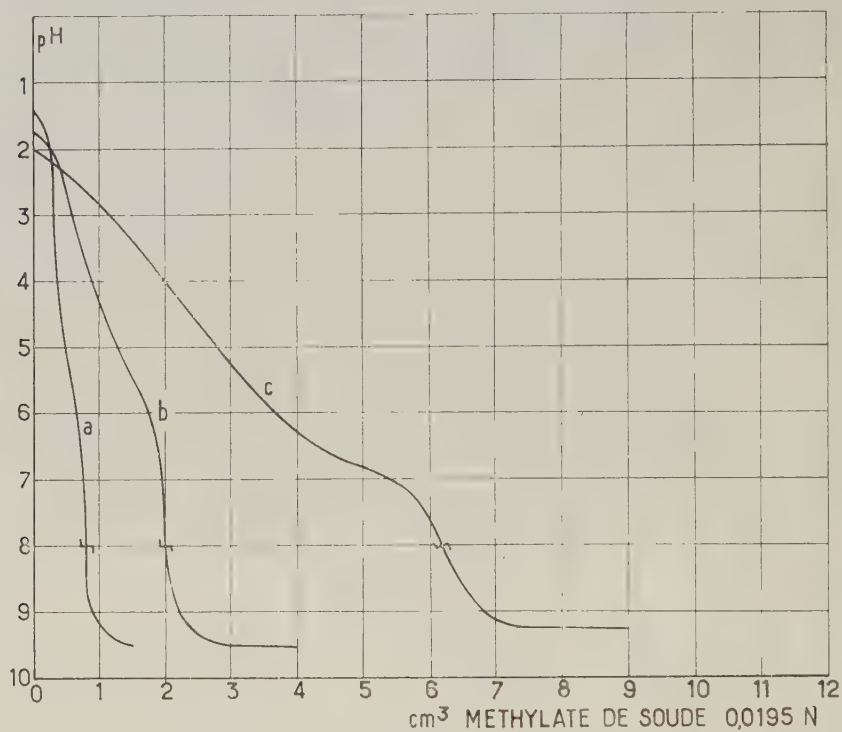


FIG. 2

- a.* 0,0007 g. SO_4H_2
b. 0,0018 g. SO_4H_2
c. 0,0056 g. SO_4H_2

CHAPITRE II

ÉTUDE DU MODE DE RETENTION
DE L'ACIDE SULFURIQUE DANS LES NITROCELLULOSES
ET DE SON MÉCANISME D'ÉLIMINATION

I. — GÉNÉRALITÉS

Il est possible d'envisager de deux manières la fixation de l'acide sulfurique : formation d'un ester de la cellulose ou occlusion stérique.

Les arguments en faveur de l'une ou l'autre de ces hypothèses étaient tirés principalement de l'étude des divers modes de stabilisation :

Étude de l'émission des acides lors de la stabilisation par ébullition dans l'eau;

Étude de la stabilisation par dissolution et reprécipitation.

L'étude de l'émission des acides au sein des eaux de stabilisation a suscité de nombreux et importants travaux. En effet les acides qui s'éliminent au cours des traitements à l'ébullition passent en solution dans l'eau, où ils peuvent être dosés sans difficultés analytiques spéciales. Dès 1910, VIEILLE (26) étudiait ce problème et définissait un « coefficient d'échange des nitrocelluloses » : c'était la quantité d'acide, évaluée en milligramme d'acide sulfurique, émise par 100 grammes de nitrocellulose lors d'un traitement d'ébullition d'une heure. Cette notion lui avait permis de déduire des conclusions précises et qui ont toujours été confirmées par les travaux ultérieurs. La mesure du « coefficient d'échange » montre que la vitesse d'émission des acides décroît rapidement au cours de la stabilisation pour atteindre, après 100 heures de traitement environ, une valeur constante. Par exemple, dans le cas d'une nitrocellulose à 13 p. 100 d'azote, le coefficient qui est de 102 après 8 heures d'ébullition, se fixe à 0,8 après 88 heures de stabilisation. DESMAROUX (7) a montré, en examinant les courbes de VIEILLE sur les coefficients d'échange, que celles-ci présentent un caractère logarithmique. Il voyait là l'expression d'une réaction monomoléculaire. Malheureusement cette notion est insuffisante pour étudier le comportement de l'acide sulfurique, car ce dernier est toujours accompagné d'acides organiques, et surtout de quantités importantes d'acide nitrique provenant de l'hydrolyse de la nitrocellulose.

VIEILLE cite la composition suivante pour ce mélange d'acides : 84 p. 100 de nitrique, 8 p. 100 de sulfurique, le reste étant constitué par des acides organiques. Ceci a conduit CHEDIN et TRIBOT (5) à approfondir les travaux de VIEILLE. Ces auteurs ont dosé séparément l'acide nitrique et l'acide sulfurique émis au cours de la stabilisation. Ils ont pu ainsi déterminer la proportion des deux acides présents et leurs vitesses d'élimination respectives. Selon CHEDIN de telles vitesses sont susceptibles de correspondre à l'hydrolyse d'un ester de l'acide sulfurique

et de la cellulose. Toutefois cet auteur estimait les expériences insuffisantes pour dégager une conclusion formelle.

D'autres auteurs dont STAUDINGER (23), étudiant la stabilisation par dissolution et reprecipitation ont émis une hypothèse toute différente, l'acide sulfurique résistant au lavage à froid serait occlus mécaniquement dans la fibre; bloqué à cause de sa dimension dans certains domaines ordonnés où il aurait eu accès lors de la nitration et d'où il ne pourrait sortir sans aide.

Disposant maintenant des méthodes analytiques précises pour la mesure de l'acide sulfurique total et de l'acide sulfurique libre dans les nitrocelluloses nous avons repris l'étude de l'élimination et de la neutralisation de l'acide sulfurique présents dans la fibre et nous discuterons des résultats obtenus en fonction des hypothèses énoncées plus haut.

II. — PRÉPARATION ET EXAMEN DES ÉCHANTILLONS DE NITROCELLULOSE

Nous avons préparé au laboratoire dix nitrocelluloses dont les caractéristiques sont données dans le tableau I. Elles ont toutes été obtenues à partir d'un même linters de coton blanchi. Les nitrations ont été effectuées dans des erlenmeyers bouchés émeri, le rapport de nitration étant de 50, la durée d'une heure et la température de 30°. Les bains ont été préparés au laboratoire à partir d'acides propres et exempts de vapeurs nitreuses. Leur composition qui est donnée dans le tableau I a été déterminée par les méthodes classiques d'analyse. Après une heure de contact avec le mélange nitrant l'échantillon était essoré sur un filtre en verre fritté et pressé au maximum au moyen d'un agitateur en verre, puis immergé dans un grand excès d'eau froide. La nitrocellulose était alors, à nouveau, essorée sur le filtre en verre fritté et rincée jusqu'à neutralité des eaux de lavage. Sauf dans le cas de l'échantillon n° 10 nous avons employé uniquement de l'eau distillée pour l'immersion et les lavages. Les quatre premiers échantillons présentent des taux d'azote élevés. Toutefois leur mode de nitration appelle quelques remarques. En effet seul le n° 4 correspond à une nitration industrielle classique, par un bain de composition normalement utilisé dans la fabrication du coton poudre. Les n°s 1 et 2 correspondent à des bains spéciaux, pauvres en eau et donnant directement de forts taux d'azote, mais exceptionnellement riches en acide nitrique. Quand au n° 3, il a d'abord été traité par un bain faiblement nitrant, le même d'ailleurs que le n° 9, puis « surnitré » par l'acide nitrique concentré. Ces quatre échantillons, de taux d'azote voisins, ont donc été obtenus par des voies sensiblement différentes afin de comparer les comportements de l'impureté sulfurique selon le mode de nitration. Les suivants, n°s 5 à 9 présentent des taux d'azote décroissants. Enfin pour le n° 10, nous avons utilisé au moment de l'immersion après nitration et du lavage sur verre fritté, de l'eau de Seine.

Sur ces dix échantillons nous avons dosé l'acide sulfurique total (AT) et l'acide sulfurique libre (AL) selon les méthodes décrites au chapitre précédent.

Nous constatons :

1° Qu'il n'existe aucune relation entre le taux d'azote des nitrocelluloses et la quantité d'acide sulfurique restant dans la fibre. Celle-ci est sensiblement proportionnelle à la quantité d'acide sulfurique présente dans le bain de nitration. Sauf bien entendu dans le cas d'échantillon n° 3, « surnitré », pour lequel l'acide nitrique en a entraîné une partie;

2° Qu'il n'existe pas de différence systématique entre les valeurs de l'acide libre et de l'acide total sauf dans le cas de l'échantillon n° 10 au sein duquel l'acide sulfurique s'est combiné aux cations présents dans l'eau de Seine. Il ne semble donc pas exister de liaison chimique entre la cellulose et l'acide sulfurique restant. Lorsque le taux d'azote est faible l'acide sulfurique se transforme en sulfate au contact de l'eau non distillée froide. Ainsi s'expliquent, vraisemblablement, les différences entre les valeurs acide libre, acide total, citées par MILLES, les expériences citées par cet auteur devant se rapporter à des échantillons prélevés en usine, et ayant subi le contact d'eaux industrielles.

Tableau extrait du livre de MILES (17)
(*Cellulose nitrate*, Oliver and Boyd, London 1955)

NITROCELLULOSE	N p. 100	ACIDE SULFURIQUE LIBRE	ACIDE SULFURIQUE ESTÉRIFIÉ
1. Guncotton.....	13,4	0,60	0,08
2. Pyro nitrocotton.....	12,6	0,44	0,16
3. Industrial high viscosity	12,1	0,17	0,30
4. Industrial low viscosity	10,7	0,00	0,52

III. — TRAITEMENTS D'ÉBULLITION DANS L'EAU DISTILLÉE

Les échantillons 1 à 9 (tableau I) ont été soumis à des traitements d'ébullition dans l'eau distillée afin d'étudier le mécanisme d'élimination de l'acide sulfurique.

TABLEAU I
Caractéristiques des nitrocelluloses étudiées

NUMÉROS	BAIN DE NITRATION			TAUX D'AZOTE p. 100	ACIDE SULFURIQUE TOTAL AT p. 100	ACIDE SULFURIQUE LIBRE Al. p. 100
	NO ₃ H p. 100	SO ₃ H ₂ p. 100	H ₂ O p. 100			
1	75	17	8	13,45	0,203	0,245
2	47,5	47,5	5	13,30	0,389	0,402
3	21,70	59,25	19,05	12,36	0,125	0,157
4	24,03	66,83	9,14	13,45	0,480	0,520
5	22,00	64,20	13,80	13,20	0,543	0,522
6	21,60	63,06	15,34	12,78	0,502	0,499
7	22,05	61,58	15,34	12,52	0,470	0,552
8	23,81	53,73	18,46	11,77	0,506	0,492
9	21,70	59,25	19,05	11,05	0,468	0,480
10	21,32	59,49	19,19	11,36	0,641	0,045

La nitrocellulose était placée dans un ballon en verre à col rodé et immergée dans quinze fois son poids d'eau distillée. Après mise en place d'un réfrigérant à reflux on portait à l'ébullition. Les durées de traitement, allant dans certains cas jusqu'à 140 heures sont données dans le tableau II. Nous avons dans chaque cas réalisé un chauffage ininterrompu. Par exemple pour la nitrocellulose n° 1 nous avons préparé quatre échantillons, dans quatre ballons différents et arrêté le chauffage de chacun d'eux après 5 heures, 25 heures, 83 heures et 140 heures respectivement. Ainsi les durées de traitement dans l'eau étaient exactement connues. Les mesures de pH des eaux montraient que celui-ci baisse très rapidement pour se maintenir à des valeurs comprises entre 1, 5 et 2. Sur chaque échantillon obtenu nous avons appliqué les méthodes d'analyse décrites plus haut; dosage de l'acide sulfurique total (AT) et de l'acide sulfurique libre (AL). Les résultats sont donnés dans le tableau II.

Quelle que soit la durée du traitement, on constate que les valeurs trouvées pour l'acide libre et l'acide total ne présentent pas de différences systématiques. À ce point de vue aucune modification ne se manifeste par rapport à l'état initial. Ceci compte tenu de la dispersion des résultats, les méthodes d'analyses étant très délicates à mettre en œuvre pour des concentrations aussi faibles.

Au point de vue de la vitesse d'élimination on constate que celle-ci, très faible pour des nitrocelluloses fortement nitrées, augmente considérablement lorsque le taux d'azote décroît. Nous avons essayé de chiffrer ces vitesses dans le but de les comparer et nous avons effectué une étude mathématique du phénomène. Celle-ci étant trop longue et fastidieuse pour être citée en entier, nous n'en donnerons qu'un résumé succinct. Soit x le taux d'acide sulfurique pour cent, et t le temps d'ébullition en heures, on constate que l'élimination de l'impureté sulfurique au cours de la stabilisation se fait suivant la même loi qu'une réaction du deuxième ordre.

Soit :

$$(1) \quad dx/dt = - kx^2$$

ou encore :

$$\frac{1}{x} = kt + \frac{1}{x_0}$$

(x_0 taux d'acide sulfurique avant stabilisation).

Le graphique $\left(t, \frac{1}{x}\right)$ a l'inconvénient d'étaler exagérément la région où x tend vers zéro, cette partie est même agrandie infiniment et les écarts sur le graphique sont hors de proportion avec les erreurs d'expérience. Le meilleur graphique serait celui où le même écart sur la figure correspondrait pour chaque mesure à l'erreur expérimentale possible. Pour approcher de cet idéal nous avons intégré ainsi l'équation (1) :

$$x = k \int x^{2dt}$$

$$\text{ou} \quad x + k \int x^{2dt} = \text{Cte.}$$

et construit un graphique en portant en ordonnée les valeurs de x et en ordonnée $S = \int x^{2dt}$. Pour cette valeur nous avons calculé une valeur approchée en remplaçant par leurs cordes les arcs de la courbe (t, x^2) . La valeur de k a été calculée

par la méthode des moyennes qui consiste à partager les points du graphique en deux groupes égaux et à faire dans chaque groupe la moyenne des coordonnées, nous avons ainsi obtenu deux « points moyens » par lesquels nous avons fait passer la droite moyenne destinée à compenser les points expérimentaux.

Les valeurs de k , calculées pour l'acide sulfurique total sont données dans le tableau III.

TABLEAU III

NITROCELLULOSE	N p. 100	SO ₃ H ₂ p. 100	K
N° 1.....	13,45	0,203	0,10
N° 2.....	13,30	0,389	0,12
N° 3.....	13,36	0,125	0,27
N° 4.....	13,45	0,480	0,05
N° 5.....	13,20	0,543	0,05
N° 6.....	12,78	0,507	0,30
N° 7.....	12,52	0,470	0,95
N° 8.....	11,77	0,506	38
N° 9.....	11,05	0,468	17

Nous avons admis l'exactitude de ces chiffres qui sont suffisamment significatifs pour la comparaison des différentes nitrocelluloses au point de vue de la facilité d'élimination de l'acide sulfurique.

Pour les taux d'azote élevés (échantillons 1 à 5) la valeur de k est faible. Quand le taux d'azote baisse (échantillons 6 à 9) k augmente considérablement. Bien que les chiffres soient incertains pour les nitrocelluloses 8 et 9 en raison de la grande vitesse d'élimination et de la difficulté de mesure des temps d'ébullition très courts, l'ordre de grandeur de l'augmentation de la constante de vitesse k est de plusieurs centaines de fois (de 0,05 à 38) quand le taux d'azote passe de 13,5 p. 100 à 11 p. 100 environ. *Le taux d'azote est le facteur essentiel de la facilité d'élimination de l'acide sulfurique.* A ce sujet la comparaison des échantillons 3 et 9 est significative. Dans les deux cas la cellulose a été nitrée par le même bain sulfonitrique riche en eau (taux d'azote obtenu 11,05 p. 100).

Le traitement de « surnitration » par l'acide nitrique concentré (échantillon n° 3) a eu pour effet : d'augmenter le taux d'azote qui passe de 11,05 à 13,36 p. 100, d'enlever une grande partie de l'acide sulfurique qui tombe de 0,468 à 0,127 p. 100, et aussi, et c'est là l'aspect le plus intéressant de l'expérience, de modifier totalement le comportement de l'acide sulfurique lors de la stabilisation. La constante de vitesse k tombe de 17 à 0,27. L'acide sulfurique ne s'élimine plus qu'au prix de traitements de stabilisation beaucoup plus longs, 100 heures au lieu de 5 pour obtenir des résultats comparables.

En résumé, on peut affirmer que la facilité d'élimination de l'impureté sulfurique dépend en premier lieu et de manière extrêmement sensible, du taux d'azote des nitrocelluloses.

IV. — ACTION DES SOLUTIONS ALCALINES DILUÉES

Nous avons étudié l'action des solutions alcalines diluées sur la nitrocellulose afin de voir si elles étaient susceptibles de réagir sur l'acide sulfurique restant dans les fibres. Les expériences ont porté sur les échantillons décrits au tableau I, c'est-à-dire lavés à l'eau distillée sur verre fritté jusqu'à neutralité des eaux de lavage. Le mode opératoire était le suivant : l'échantillon était immergé dans la solution alcaline en grand excès et le tout porté à l'ébullition pendant un temps donné. L'échantillon était alors essoré et subissait deux ébullitions dans l'eau distillée, puis essoré à nouveau et lavé à l'eau distillée, sur verre fritté, jusqu'à neutralité des eaux de lavage. L'effet du traitement était ensuite contrôlé par les méthodes analytiques précédemment employées : dosage de l'acide sulfurique total et dosage de l'acide sulfurique libre. L'ensemble des expériences est résumé dans le tableau IV où l'on trouve le taux d'azote de l'échantillon, la durée de l'ébullition alcaline, la concentration des réactifs et les taux d'acide sulfurique mesurés. Nous avons utilisé des solutions de bicarbonate de sodium à diverses concentrations et de bicarbonate d'ammonium. A l'une des solutions de bicarbonate de sodium nous avons ajouté 2 p. 1 000 d'un mouillant non ionique obtenu par condensation d'oxyde d'éthylène sur un mélange d'alcools cétylique et oléique. Aux résultats du tableau il convient d'ajouter une expérience faite au moyen du carbonate de lithium.

Examinons les résultats du tableau IV :

Tout d'abord, les chiffres donnés pour l'acide sulfurique total montrent que l'ébullition, même brève, en élimine une partie. C'est donc à l'acide sulfurique total restant que devra être comparée la valeur trouvée pour l'acide sulfurique libre. La première colonne en partant de la gauche du tableau se rapporte à un traitement de 10 minutes par une solution à 0,2 p. 1 000 de concentration. Pour les taux d'azote supérieurs à 13 p. 100 les valeurs trouvées pour l'acide total et l'acide libre ne présentent pas de différences significatives. Pour l'échantillon n° 6 à 12,78 p. 100 d'azote l'acide sulfurique libre a une valeur sensiblement inférieure à celle de l'acide total. Lorsque le taux d'azote devient inférieur à 12,5 p. 100, on constate une élimination plus rapide de l'acide sulfurique total et surtout la disparition de l'acide libre. Si on modifie ce traitement en portant sa durée à une heure, ou la concentration du réactif à 2,0 p. 1 000, on observe un comportement analogue de l'acide sulfurique; c'est-à-dire une influence extrêmement sensible au taux d'azote sur l'accessibilité aux cations de l'impureté sulfurique. La présence d'un corps tensio-actif ne modifie pas le phénomène. Si l'effet de lavage constaté par la baisse du taux d'acide sulfurique total est quelquefois plus important ceci est dû aux nombreux lavages à l'eau bouillante que l'échantillon a subi avant analyse, dans le but d'éliminer le mouillant. Il s'agit là d'un effet secondaire expérimental.

Ajoutons qu'une ébullition de 10 minutes dans une solution à 2 p. 1 000 de carbonate de lithium n'a pas non plus modifié le taux d'acide sulfurique libre de l'échantillon n° 4 à 13,45 p. 100 d'azote.

L'influence du taux d'azote sur le comportement de l'impureté sulfurique ne se retrouve pas si on remplace le bicarbonate de sodium par le sel d'ammonium correspondant. Quelque soit le taux d'azote de l'échantillon on trouve une valeur nulle pour l'acide sulfurique libre. Lors de la mise en solution diluée du bicarbonate de sodium celui-ci se dissocie en ions HCO_3^- et Na^+ . Le bicarbonate

TABLEAU IV

Traitement des nitrocelluloses dans des solutions alcalines faibles à 100°

AT SO_3H_2 total p. 100 — AL SO_3H_2 libre p. 100

NOMBRE de la NITROCELLULOSE	TAUX D'AZOTE	NATURE ET DURÉE DES TRAITEMENTS					CO ₂ NH ₂ à 2 p. 1.000 10 minutes
		CO ₃ NaH à 0,2 p. 1.000 10 minutes	CO ₃ NaH à 0,2 p. 1.000 1 heure	CO ₃ NaH à 2 p. 1.000 10 minutes	C ₃ ONaH à 2 p. 1.000 + mouillant 10 minutes		
2	13,30..... { AT..... { AL.....	0,322	0,291	0,363	0,259	0,327	
		0,326	0,278	0,282	0,205	0,0	
4	13,45..... { AT..... { AL.....		0,546	0,511	0,294	0,508	
			0,563	0,538	0,293	0,0	
5	13,20..... { AT..... { AL.....	0,464	0,483	0,510	0,385	0,430	
		0,512	0,372	0,456	0,298	0,0	
6	12,78..... { AT..... { AL.....	0,507	0,423	0,409	0,440	0,354	
		0,299	0,226	0,267	0,274	0,0	
7	12,52..... { AT..... { AL.....	0,201	0,190	0,225	0,271	0,159	
		0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
8	11,77..... { AT..... { AL.....	0,366	0,367	0,393	0,270	0,220	
		0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
9	11,05..... { AT..... { AL.....	0,333	0,279	0,575	0,469	0,220	
		0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	

d'ammonium se dissocie lui aussi en ions HCO_3^- et NH_4^+ mais il se forme également des molécules d'ammoniac suivant l'équilibre :



Il serait évidemment intéressant de calculer la quantité d'ammoniac dégagée, mais n'oublions pas que les expériences ont été faites à 100° et qu'à cette température l'équilibre n'est jamais atteint. Le calcul est donc malheureusement impossible. Toutefois la présence de molécules ammoniacales ne saurait être contestée et on peut admettre que ce sont elles qui pénètrent, là où les ions Na^+ ne peuvent le faire. A notre avis les résultats obtenus avec le sel d'ammonium n'infirmant pas les constatations observées en présence de bicarbonate de sodium; l'accessibilité aux cations est extrêmement sensible au taux d'azote des nitrocelluloses. La fixation *in situ* des ions Na^+ sur l'acide sulfurique retenu dans les fibres, impossible dans le cas des nitrocelluloses fortement nitrées, devient très facile pour les produits dont le taux d'azote est inférieur à 12 p. 100.

V. — EXPÉRIENCES COMPLÉMENTAIRES SUR LES NITROCELLULOSES A BAS TAUX D'AZOTE

Nous avons décrit au chapitre I (voir tableau I) un échantillon de nitrocellulose faiblement nitrée, 11,05 d'azote, qui avait été rincé à l'eau de Seine. Nous avons effectué la mesure des taux d'acide sulfurique libre et d'acide sulfurique total. Lorsque la neutralité des eaux de lavage est atteinte, le taux d'acide sulfurique total est le même que si l'on avait utilisé de l'eau distillée; mais l'acide sulfurique libre à une valeur à peu près nulle. Les sels minéraux dissous dans une eau de rivière transforment l'acide sulfurique en sulfate. Ce fait est extrêmement important car il permet de donner une interprétation simple aux différences de valeurs entre l'acide sulfurique total et l'acide sulfurique libre observées par certains auteurs. C'est pourquoi nous avons jugé indispensable de le vérifier par diverses expériences.

Nous avons demandé à la Poudrerie de Bergerac de nous faire parvenir deux échantillons de nitrocelluloses industrielles, prélevées avant stabilisation, c'est-à-dire ayant été, après nitration, immergées dans l'eau, puis abondamment rincés à l'eau froide. Précisons que les eaux utilisées à cette usine sont puisées dans la Dordogne et subissent un traitement d'épuration par floculation et filtration. Il est d'ailleurs indispensable que ces eaux soient relativement pures pour ne pas nuire à la qualité des produits obtenus.

Les échantillons reçus présentaient les caractéristiques suivantes :

TAUX D'AZOTE	ACIDE SULFURIQUE TOTAL	ACIDE SULFURIQUE LIBRE
p. 100		
12,37	0,608	0,006
11,67	0,524	0,009

Nous les avons immergés dans l'acide chlorhydrique à 10 p. 100 pendant 1 heure. Après quoi, nous les avons rincés, à l'eau distillée cette fois, jusqu'à neutralité des eaux de lavage. Nous les avons analysés et avons obtenu les résultats suivants :

TAUX D'AZOTE	ACIDE SULFURIQUE TOTAL	ACIDE SULFURIQUE LIBRE
p. 100		
12,37	0,597	0,571
11,67	0,509	0,477

Nous constatons que le taux d'acide sulfurique total a légèrement diminué, ce qui est dû à l'effet de lavage, l'élimination étant facile pour les taux d'azotes faibles. Nous constatons surtout que l'acide sulfurique libre a considérablement augmenté, retrouvant à peu de chose près la valeur que l'on aurait obtenue si tous les lavages après nitruration avaient été effectués à l'eau distillée.

La répétition de ces expériences nous montre la facilité surprenante avec laquelle les cations se fixent sur l'acide sulfurique retenu dans les nitrocelluloses de taux d'azote faible. Un lavage par une solution diluée d'un acide fort déplace les cations et libère à nouveau l'acide sulfurique. Il s'agit là vraisemblablement d'un mécanisme d'échange d'ions. En tous cas la formation d'un sulfate numéral au sein des fibres n'est pas douteuse. Il n'est donc pas nécessaire d'imaginer la formation d'un ester entre l'acide sulfurique et la cellulose pour expliquer les différences entre l'acide sulfurique libre et l'acide sulfurique total dans les nitrocelluloses faiblement nitrés (voir tableau de MILES, chapitre II, § 2).

Si nous examinons les rapports susceptibles d'exister entre les résultats ci-dessus et l'hypothèse de la formation d'un ester sulfurique de la cellulose nous pouvons envisager deux possibilités.

En premier lieu la formation d'un ester acide de la cellulose se comportant comme un échangeur d'ions qui fixerait les cations des eaux de lavage et libérerait ces derniers lors d'un traitement acide. Comment expliquer dans ce cas que l'acide sulfurique puisse se transformer en totalité en sulfate minéral ainsi que le montrent les résultats analytiques? S'il existait un tel ester une des acidités sulfuriques serait fixée sur la cellulose et on noterait après lavages à l'acide chlorhydrique et à l'eau distillée une valeur de l'acide sulfurique libre inférieure à celle de l'acide total, ce que nous n'avons jamais observé.

En second lieu la saponification totale et instantanée de l'ester en sulfate minéral et en cellulose. Cette hypothèse est peu vraisemblable du fait que les eaux de rivière utilisées pour les lavages avaient un pH voisin de 7 et n'étaient donc pas alcalines. Comment expliquer en outre que le lavage à l'acide chlorhydrique ait pour effet de décomposer le sulfate minéral de manière telle que l'acide sulfurique se reconstitue dans la fibre et que les corps qui le neutralisaient disparaissent dans l'eau distillée au moment du lavage final?

Nous estimons que les résultats ci-dessus sont en contradiction avec l'hypothèse de la formation d'un ester de l'acide sulfurique et de la cellulose. En revanche il n'y a pas incompatibilité entre ces constatations expérimentales et l'hypothèse de l'occlusion stérique.

VI. — INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

L'ensemble des résultats ci-dessus est tout à fait cohérent. Lorsque la nitrocellulose est lavée, après nitration, à l'eau distillée, l'acide sulfurique total a, dans tous les cas, la même valeur que l'acide libre.

Analytiquement il n'existe aucune différence entre l'acide sulfurique fixé lors de la nitration et celui que l'on additionne à une nitrocellulose nitrée par l'acide nitrique seul. L'hypothèse de la formation d'un ester entre l'acide sulfurique et la cellulose semble donc à rejeter.

Le comportement de l'acide sulfurique, vitesse d'élimination et accessibilité aux cations est essentiellement déterminé par le degré d'estérification de la cellulose, c'est-à-dire par l'encombrement des groupes nitrates.

MATHIEU (16) examinant aux rayons X la structure des nitrocelluloses a montré que :

1° Les groupes ONO_2 se placent dans le plan des groupes glucosiques (dans la fig. III chaque rectangle hachuré représente grossièrement l'encombrement d'un groupe glucosique projeté sur le plan de symétrie qui lui est perpendiculaire, les chaînes moléculaires se développent de part et d'autre du plan);

2° Ceci oblige les chaînes consécutives (deux chaînes parallèles consécutives dans un plan ab) à s'écarter. La distance ac ne varie pratiquement pas (7,8 Å pour la cellulose, 8 Å pour la dinitrocellulose, 9 Å pour la trinitrocellulose).

En revanche, la distance entre deux chaînes parallèles consécutives dans un même plan passe de 8,2 Å à 12,2 Å avec un maximum de 13,9 Å pour la dinitrocellulose.

La dinitrocellulose présente en quelque sorte un maximum de gonflement. Si nous comparons la dinitrocellulose et la trinitrocellulose par l'examen des figures IV et V nous voyons que les chaînes sont légèrement plus écartées dans la première que dans la seconde. Les mailles cristallines diffèrent de 1,7 Å environ.

De plus l'encombrement des chaînes n'est pas le même. Ainsi, dans la dinitrocellulose les groupes ONO_2 fixés face à face sur les chaînes et dont l'encombrement est représenté (fig. IV) par les carrés non hachurés, laissent un espace libre relativement important. Par contre, dans la trinitrocellulose les groupes ONO_2 sont plus nombreux donc plus encombrants et sont répartis, ainsi que nous l'avons vu dans un espace moins grand.

Lorsque le taux d'azote augmente l'évolution des deux facteurs, réduction de la maille, augmentation de l'encombrement des chaînes a pour effet de diminuer l'espace libre entre celles-ci.

Nos constatations expérimentales sont en accord avec les résultats de MATHIEU. Il semble bien que la capacité de rétention de l'acide sulfurique puisse être due à un effet stérique déterminé par l'encombrement des chaînes de nitrocellulose lui-même fonction du degré d'estérification.

Nous citerons d'ailleurs une constatation faite par MATHIEU lors de ses travaux.

L'examen d'une fibre nitrée et non stabilisée donne un diagramme médiocre. La nitration a apporté une certaine perturbation dans l'ordre des parties cristallisées. MATHIEU attribuait ce phénomène à un plissement des chaînes lors de la

nitration et améliorait la qualité des diagrammes par un traitement à l'eau bouillante. Ne serait-il pas possible d'expliquer ce phénomène, tout au moins partiellement, par le départ de l'acide sulfurique dans l'eau bouillante, départ qui permettrait aux chaînes de reprendre leur place? Ceci mériterait évidemment une ample discussion et c'est pourquoi nous nous contenterons de poser la question.

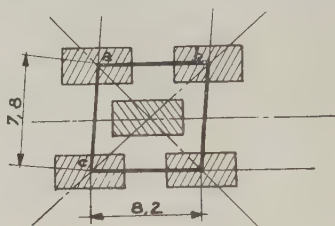


FIG. 3

Projection de la maille de cellulose

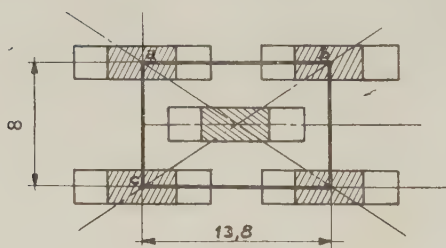


FIG. 4

Projection de la maille de la dinitrocellulose

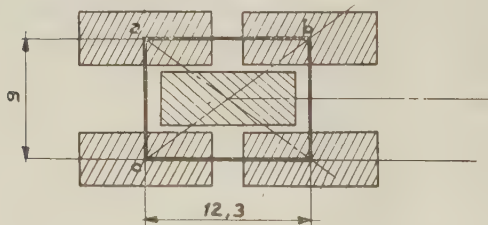


FIG. 5

Projection de la maille de la trinitrocellulose

(Les dimensions sont données en Angströms.)

L'action des solutions alcalines diluées peut naturellement recevoir une interprétation analogue. REEVES et GIDDENS (22) étudiant la stabilisation de la nitrocellulose par les sels ammoniacaux ont utilisé des solutions tamponnées de concentration totale en ammoniacque identique et couvrant la zone de pH de 4 à 9. Des échantillons de teneur en acide sulfurique comprise entre 0,4 et 0,8 p. 100 laissés en contact avec les diverses solutions étaient essorés, rincés et séchés pour déterminer la stabilité. Le calcul de la quantité d'ammoniacque non dissociée dans les diverses solutions montre que c'est cette dernière et non les ions ammonium,

qui produit la stabilité en se fixant sur l'acide sulfurique. Nous ne nous étendrons pas ici, sur la question des « stabilités » produites par l'action de l'ammoniac, nous ne retiendrons de ces travaux que deux choses, l'ammoniac a une action sur la stabilité des nitrocelluloses dont l'acide sulfurique n'a pas encore été éliminé, cette action peut être expliquée par la présence de molécules non dissociées moins encombrantes que des ions, autrement dit par un phénomène stérique.

Ces observations peuvent être rapprochées des travaux de JACOBS (12) qui a observé la perméabilité sélective de nombreuses membranes vis-à-vis des acides et des bases non dissociées.

Cet auteur a noté que l'ammoniac non dissociée est une des substances qui pénètre le plus rapidement alors que la diffusion des ions par exemple calcium, sodium, potassium, à travers les membranes cellulaires est un phénomène lent et complexe.

Enfin, il semble inutile de supposer que l'acide sulfurique contenu dans la fibre soit lié par les forces de valence primaire car l'acide occlus fortement dissocié, ne peut diffuser à l'extérieur pour les mêmes raisons que celles qui empêchent les cations de diffuser à l'intérieur.

Pour en terminer avec les travaux de REEVES et GIDDENS nous ferons à leur sujet une importante remarque. Ces auteurs ont utilisé pour leurs expériences une seule nitrocellulose à 12,6 p. 100 d'azote. Cette nitrocellulose peut donc être comparée à notre échantillon n° 6, 12,78 p. 100 d'azote pour lequel nous avons observé une pénétration partielle des ions sodium et totale de l'ammoniac.

On peut imaginer, vraisemblablement, que si ces essais avaient été étendus à des nitrocelluloses de taux d'azote variés, des constatations semblables aux nôtres auraient été faites. Plus récemment BRICKNELL, TREVOY et SPINKS (36) ont appliqué à l'étude du même problème une méthode basée sur la radiochimie. Ils ont placé quatre nitrocelluloses dont les taux d'acide sulfurique étaient compris entre 0,65 et 0,06 p. 100, au contact de solutions diluées d'un acide sulfurique marqué par le soufre S 35. Ils ont constaté qu'il ne se produisait aucun échange entre les deux espèces d'acide sulfurique et en ont conclu qu'il ne pouvait s'agir d'un sulfate de cellulose adsorbé en surface. Cette observation qui n'apporte aucune explication nouvelle au mécanisme de rétention de l'impureté sulfurique infirme en tous cas sérieusement l'hypothèse de l'existence d'un ester sulfurique de la cellulose. Si celui-ci existe il est *inaccessible aux réactifs chimiques*. Il est toutefois très regrettable que ces auteurs ne mentionnent pas dans leur publication, le taux d'azote des échantillons sur lesquels ils ont opéré.

L'ordre 2 apparent observé dans l'étude de la vitesse d'élimination de l'acide sulfurique en fonction du temps (voir § 2 du présent chapitre) ne peut s'expliquer ni par une loi de diffusion homogène, ni par une hydrolyse d'ester sulfurique ce qui donnerait dans les deux cas une loi de vitesse voisine du premier ordre. Aussi nous émettons à ce sujet une hypothèse, attribuant cet ordre 2 apparent à l'hétérogénéité de cristallinité de la nitrocellulose. Admettant que l'acide sulfurique pénètre dans les parties les mieux cristallisées de la nitrocellulose la vitesse d'élimination serait, schématiquement, la somme de deux vitesses de diffusion, d'ordre 1, correspondant respectivement aux parties ordonnées dont le coefficient de diffusion serait faible et aux parties désordonnées dont le coefficient serait plus élevé. La vitesse d'élimination globale mesurée variant plus vite au cours du temps que ne le donnerait une loi d'ordre 1, on observe une loi, déduite de l'expérience, voisine de l'ordre 2. Si cette hypothèse est exacte, on doit s'attendre à ce que la relation

entre la vitesse initiale d'élimination et la concentration initiale d'acide sulfurique soit elle, d'ordre 1; ceci en admettant que la répartition de l'acide sulfurique entre les parties ordonnées et désordonnées soit semblable dans les différents échantillons de même taux d'azote avant stabilisation. Et c'est bien ce que l'on observe en particulier pour les échantillons 1 et 4, de même taux d'azote, 13,45 p. 100, mais obtenus au moyen de bains très différents, et dont les constantes K de vitesse de deuxième ordre, sont respectivement de 0,10 et 0,05. Celles-ci sont inversement proportionnelles aux concentrations initiales en acide sulfurique, 0,203 p. 100 et 0,520 p. 100 respectivement.

VII. — CONCLUSIONS DU CHAPITRE II

Dans les déterminations que nous avons effectuées rien ne justifie l'hypothèse de la formation d'ester entre l'acide sulfurique et la cellulose.

Par contre tous les faits expérimentaux qu'ils aient été observés par nous-mêmes ou décrits par d'autres auteurs peuvent être expliqués avec l'hypothèse de l'occlusion stérique. La rétention de cet acide est d'autant plus énergique que le taux d'azote est plus élevé.

CHAPITRE III

APPLICATION À L'ÉTUDE DES PROBLÈMES DE STABILISATION
DES NITROCELLULOSES

I. — GÉNÉRALITÉS

Dans la pratique industrielle, la nitration se fait au moyen de bains sulfonitriques à 60 p. 100 d'acide sulfurique environ. On prépare ainsi soit des « CP 1 » (coton poudre n° 1) dont le taux d'azote est compris entre 13 et 13,40 p. 100 soit des « CP 2 » (coton poudre n° 2) et des nitrocelluloses industrielles dont les taux azote sont compris entre 11 et 12,5 p. 100. C'est-à-dire, en se reportant au tableau I, les nitrocelluloses 4, 5, 7, 8, 9, 10. Les phénomènes observés sur les échantillons 1, 2, 3 et 6, durcissement variable suivant la composition des bains, accessibilité partielle aux cations ne se rencontrent pas. Au point de vue stabilisation par lavage en eau acide, il existe donc en fait deux cas bien distincts correspondant à des phénomènes différents.

En premier lieu, le cas des « cotons poudre n° 1 » fortement nitrés. Les cations contenus dans les eaux de lavage sont sans effet. L'élimination de l'impureté sulfurique est lente et il est nécessaire d'effectuer de longs traitements d'ébullition entraînant une dégradation physique et chimique des macromolécules.

En second lieu, le cas des « cotons poudre n° 2 » et des nitrocelluloses industrielles, moins nitrés. Le lavage par une *eau calcaire transforme in situ l'acide sulfurique en sulfate* (voir échantillon n° 10, tableau I). L'impureté à éliminer n'est donc plus un acide mais un sulfate minéral. Ceci est l'aspect chimique de la question.

Mais il faut bien préciser que cette façon d'envisager les choses est originale et n'avait encore jamais été imaginée à notre connaissance. En effet, s'il est bien connu que les « CP 2 » sont beaucoup plus faciles à stabiliser que les « CP 1 », personne n'a jamais décrit les différences chimiques précises que nous avons observées et qui font l'objet du chapitre précédent.

Lorsqu'on parle de « stabilité » des nitrocelluloses, on aborde une notion qu'il n'est pas facile de définir et encore bien moins d'évaluer avec précision. C'est pourquoi nous croyons utile de dire quelques mots à ce sujet. Si nous examinons la composition chimique des nitrocelluloses nous constatons que le carbone et l'hydrogène d'une part, l'oxygène d'autre part, sont en quantités telles qu'ils peuvent s'unir pour former de l'anhydride carbonique et de l'eau. Il en résulte une sorte d'équilibre instable que peu de choses suffisent à détruire : par exemple une élévation de température, une acidification, la présence d'impuretés nuisibles peuvent amorcer une réaction de décomposition qui se poursuit d'elle-même. De plus la nitrocellulose est un ester et, comme tel, sensible à la fois aux milieux acides et milieux alcalins qui peuvent également entraîner sa décomposition. Quel que soit le procédé de fabrication utilisé, il laissera dans les fibres diverses impuretés et, en fait, une nitrocellulose aura toujours tendance à se décomposer

d'elle-même, lentement aux températures habituelles, beaucoup plus rapidement si la température s'élève. La stabilité d'une nitrocellulose pourra donc être définie comme étant son aptitude à conserver dans le temps ses caractéristiques chimiques, et la stabilisation comme le traitement le plus propre à éliminer ou détruire les impuretés nuisibles.

Ces notions ont conduit, pratiquement, à stabiliser par des lavages à l'eau à l'ébullition et à évaluer la stabilité obtenue par des épreuves empiriques dont nous dirons quelques mots. Les épreuves sont fort nombreuses mais elles ont toutes un caractère commun : elles consistent à chauffer la nitrocellulose et à observer les phénomènes de décomposition, ceux-ci étant trop lents pour être étudiés à la température normale. On admet en effet que la vitesse des réactions croît d'environ trois fois pour une élévation de température de 10 degrés. Par exemple, chaque minute de conservation à 110° correspondrait à 273 jours de conservation à 30°. Cette conception est loin d'être à l'abri de toute critique car on n'est pas certain que les réactions de décomposition soient les mêmes à 110° ou 130° qu'à 30° ; mais pratiquement, on imagine mal le moyen d'en adopter une autre. Les réactions de décomposition des nitrocelluloses produisent des dérivés oxygénés de l'azote et c'est leur dégagement en général que l'on mesure : soit par leur acidité (épreuve de VIEILLE, de BERGMAN), leurs propriétés oxydantes (épreuves d'ABEL), ou encore leur volume (épreuve TALIANI).

Ces épreuves ont été largement utilisées par les nombreux auteurs, qui ont étudié les problèmes de stabilisation des nitrocelluloses.

Si nous voulons employer les moyens d'investigation décrits plus haut, dosages d'acide sulfurique libre et total et les observations qui en découlent et qui font l'objet du chapitre 2, pour l'étude des problèmes industriels de stabilisation nous devons donc leur adjoindre les épreuves classiques de stabilité.

Ceci d'une part afin de vérifier et d'interpréter nos résultats analytiques, d'autre part pour relier nos expériences aux travaux antérieurs sur le même sujet. Nous avons retenu pour nos essais l'épreuve de stabilité TALIANI parce qu'elle est bien connue en France et que nous en avons une longue expérience. Elle consiste à chauffer 1,3 gramme de nitrocellulose dans un récipient hermétique approprié et à mesurer le temps nécessaire à ce que la pression dans l'appareil atteigne une valeur de 100 millimètres de mercure.

II. — ÉTUDE DE LA STABILISATION DES COTONS POUDRE FORTEMENT NITRÉS

Il est bien établi et les essais décrits au chapitre II le confirment, que les nitrocelluloses fortement nitrées sont les plus difficiles à stabiliser. C'est ce problème que nous allons traiter à présent. C'est également ce problème qui a suscité les travaux les plus importants. Parmi ceux-ci nous rappellerons brièvement ceux de GOUJON (10) qui sont, à notre connaissance, les plus complets. Cet auteur a constaté qu'une nitrocellulose soumise à un traitement par l'eau à l'ébullition voit sa résistance à l'épreuve TALIANI croître jusqu'à un maximum, puis décroître sensiblement. Ce phénomène ressort clairement de l'examen du graphique (courbe en trait plein) reproduit figure VII.

Cette résistance maxima est appelée par GOUJON « état limite de stabilité ». C'est en effet la stabilité qu'il est impossible de dépasser lors d'un traitement en eau acide, et qui est d'environ 100 minutes pour un « CP I ». Le temps de stabilisation nécessaire pour atteindre « l'état limite » peut d'ailleurs être considérablement réduit par l'élévation des températures de traitement au moyen d'autoclave : soit 330 heures à 100°, 50 heures à 115° et 8 heures à 135°. Remarquons toutefois que la valeur du maximum obtenu aux épreuves de stabilité diminue à mesure que s'élève la température d'autoclavage.

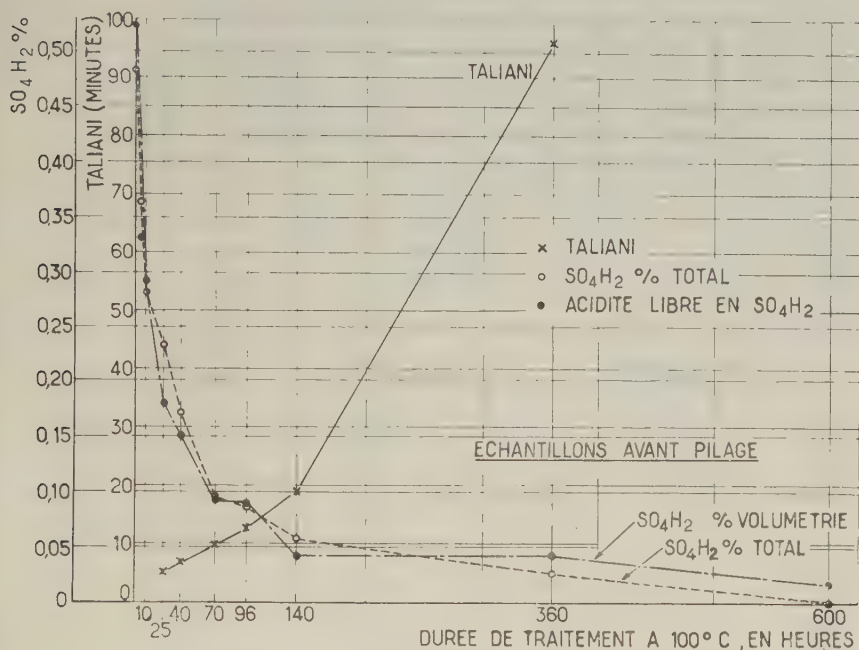


FIG. 6

Au point de vue du comportement de l'acide sulfurique en fonction de la durée et de la température de traitement, les travaux de GERTY et MORGAN ont montré qu'il se produit effectivement une augmentation de la vitesse d'élimination en fonction de l'élévation des températures. Mais le phénomène ne semble pas simple. En effet, le dosage de l'acide sulfurique libre au moyen d'une méthode décrite au chapitre I a mis en évidence une remontée sensible de cette acidité lors de traitements très poussés : ayant traité à l'autoclave pendant 4 heures à 145° une nitrocellulose à 13 p. 100 d'azote, ces auteurs ont constaté que l'acidité libre devenait supérieure à l'acidité sulfurique totale. Cette acidité a donc une autre origine et ne peut provenir que de la dégradation des macromolécules, dégradation inévitable, engendrée par les traitements à l'ébullition dans l'eau. Nous avons cherché à mesurer cette seconde forme d'acidité et à étudier sa formation en réalisant des traitements expérimentaux dépassant largement « l'état limite ». Comment en effet ne pas faire de rapprochement entre le développement de cette acidité, et la régression de la stabilité constatée par GOUJON ?

Nous avons donc essayé de préciser les relations susceptibles d'exister entre les données analytiques simples acide sulfurique total, acidité libre au sein des nitrocelluloses et la résistance de celles-ci à l'épreuve TALIANI. Précisons à ce propos que l'épreuve de résistance TALIANI est décrite de manière détaillée et complète dans le travail de GOUJON cité plus haut.

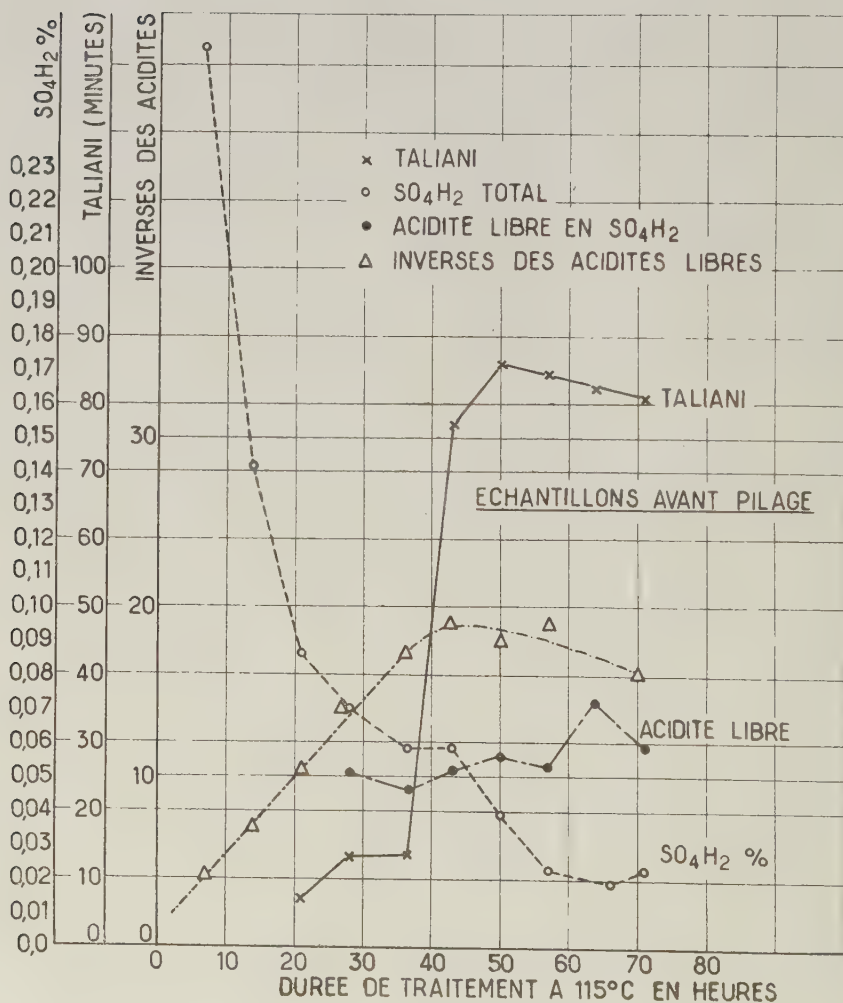


FIG. 7

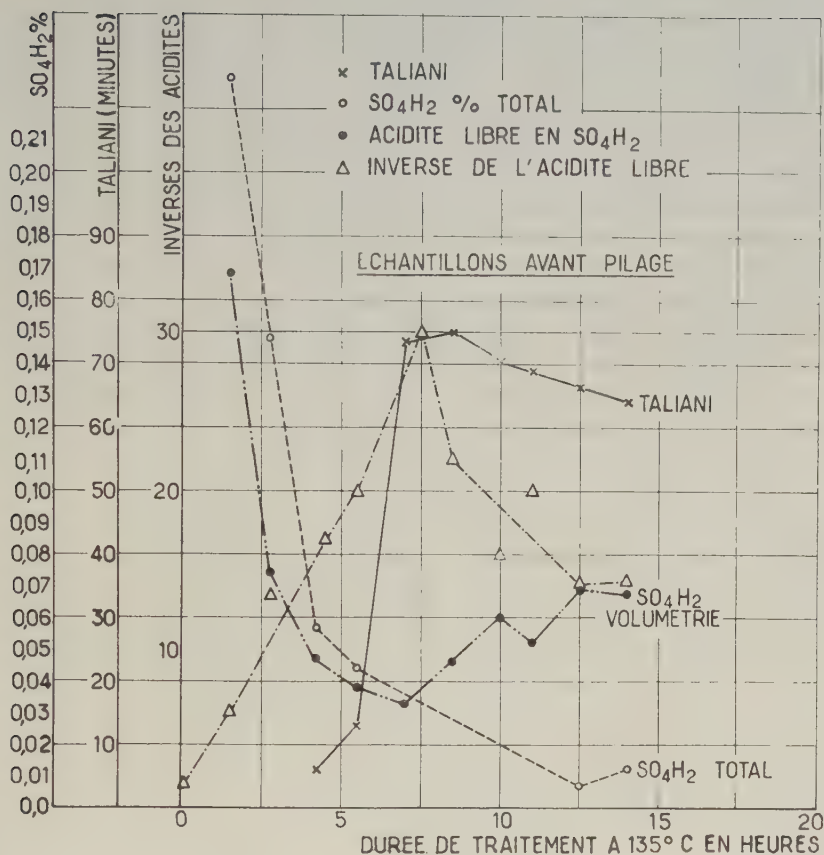


Fig. 8

IIa. TRAVAIL EXPÉRIMENTAL.

Les essais ont été effectués sur la nitrocellulose portant le n° 4 dans le tableau I. Nitration au moyen d'un bain à 24,03 p. 100 de NO_3H , 66,83 p. 100 de SO_4H_2 et 9,14 p. 100 d'eau le taux d'azote obtenu étant de 13,45 p. 100 et le taux d'acide sulfurique avant stabilisation de 0,480 p. 100. L'étude du traitement à 100° n'a évidemment pas été recommencée et nous avons utilisé les expériences et les résultats décrits au chapitre II. Nous nous sommes contentés de préparer deux échantillons supplémentaires par des ébullitions de 300 et 600 heures et de compléter les analyses chimiques par l'épreuve de résistance TALIANI. L'étude des traitements à température plus élevée, 115 et 135° a été effectuée au moyen d'un petit autoclave de laboratoire. Les durées ont été réduites à 71 heures et 14 heures respectivement et les échantillons ont été soumis aux mêmes examens : dosage de l'acide libre et de l'acide total, épreuve de résistance TALIANI.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux V, VI et VII.

Au début de la stabilisation, soit jusqu'à 140 heures à 100°, 43 heures à 115° et 7 heures à 135°, il n'existe pas de différence systématique entre les valeurs de l'acide sulfurique libre et de l'acide sulfurique total. Cette observation confirme nos conclusions du chapitre II en faveur de l'hypothèse d'une occlusion stérique.

Le phénomène est le même quelle que soit la température. Lors de traitements plus longs l'acidité libre atteint des valeurs supérieures à celle de l'acide total. Il ne s'agit évidemment pas du même acide mais d'un phénomène secondaire qui sera examiné plus loin, au paragraphe II*d*.

TABLEAU V

DURÉE D'ÉBULLITION EN HEURES, à 100°	SO ₃ H ₂ TOTAL p. 100	SO ₃ H ₂ LIBRE p. 100	RÉSISTANCE TALIANI en minutes
5.....	0,36	0,33	—
10.....	0,28	0,29	—
25.....	0,23	0,18	5
40.....	0,17	0,15	7
70.....	0,094	0,091	10
96.....	0,084	0,089	12
140.....	0,057	0,042	19
360.....	0,026	0,043	96
600.....	0,00	0,017	—

TABLEAU VI

DURÉE DE TRAITEMENT EN HEURES, à 100°	SO ₃ H ₂ TOTAL p. 100	SO ₃ H ₂ LIBRE p. 100	RÉSISTANCE TALIANI en minutes
7.....	0,26	—	—
14.....	0,14	—	—
21.....	0,086	—	7
28.....	0,070	0,051	13
36.....	0,059	0,046	35
43.....	0,059	0,052	77
50.....	0,039	0,056	86
57.....	0,023	0,053	84
64.....	0,019	0,072	82
71.....	0,023	0,059	81

TABLEAU VII

DURÉE DE TRAITEMENT EN HEURES, À 100°	SO ₃ H ₂ TOTAL p. 100	SO ₃ H ₂ LIBRE p. 100	RÉSISTANCE TALLANI en minutes
1 h 30.....	0,231	0,163	—
2 h 45.....	0,148	0,074	—
4 h 15.....	0,057	0,047	6
5 h 30.....	0,044	0,038	13
7.....	0,029	0,033	73
8 h 30.....	0,022	0,046	75
10.....	0,018	0,060	70
11.....	0,014	0,052	69
12 h 30.....	0,006	0,069	66
14.....	0,012	0,067	64

**IIb. VITESSE D'ÉLIMINATION DE L'IMPURETÉ SULFURIQUE
EN FONCTION DE LA DURÉE ET DE LA TEMPÉRATURE DE TRAITEMENT**

Reprenons la formule énoncée au chapitre II :

$$\frac{1}{x} = kt + a$$

qui assimile la stabilisation à une réaction du deuxième ordre et dans laquelle k est la constante de vitesse.

On peut alors admettre :

- à 100° : $k = 0,05$;
- à 115° : $k = 0,44$;
- à 135° : $k = 3,6$.

On voit que l'élévation des températures de traitement accélère considérablement le phénomène, ce qui est conforme aux connaissances acquises dans le domaine de la stabilisation.

IIc. RELATION AVEC LE PHÉNOMÈNE DE DÉPOLYMÉRISATION

Les traitements d'ébullition en eau acide ont pour effet d'hydrolyser les macromolécules de nitrocelluloses. Celles-ci se coupent pour donner naissance à des molécules plus petites. Ce phénomène bien connu peut être suivi par des mesures de viscosité. Dans le cas présent il a été étudié avec précision par NICOLAS (20) qui a déterminé sur chaque échantillon le degré moyen de polymérisation, en mesurant la viscosité intrinsèque des solutions de nitrocellulose dans l'acétone. Portant en abscisses les durées de traitement en heures et en ordonnées les valeurs $\frac{1000}{[\eta]}$

il a dressé les courbes reproduites en pointillé figure IX. Celles-ci ont une orientation différente suivant la température de stabilisation, celle obtenue à 100° étant la plus basse et celle correspondant à 135° étant beaucoup plus inclinée. Nous avons complété ce graphique en traçant les courbes en trait plein, représentant la valeur $\frac{1}{x}$ ($x = \text{SO}_4\text{H}_2$ p. 100) en fonction de la durée d'ébullition. Nous avons pour cela choisi arbitrairement une échelle permettant une comparaison facile des deux phénomènes au point de vue des coefficients de température. Notons que ces deux familles de courbes peuvent être, pratiquement, assimilées à des droites et leur comparaison montre que les coefficients de température sont sensiblement voisins. Il semble toutefois qu'à basse température, 100° , l'élimination de l'acide sulfurique soit relativement à la dépolymérisation légèrement plus rapide et qu'à 135° ce soit l'inverse qui se produise. En fait pour obtenir des taux d'acide sulfurique résiduel comparables on aboutit à des degrés de polymérisation différents. Réciproquement, et nous pensons que ceci est très important, parce que contraire à une opinion généralement admise, des nitrocelluloses de même degré de polymérisation pourront avoir des teneurs en acide sulfurique, donc des stabilités différentes si elles n'ont pas été traitées à la même température. Ceci compte non tenu des produits de dégradation susceptibles de se former au cours de l'auto-clavage.

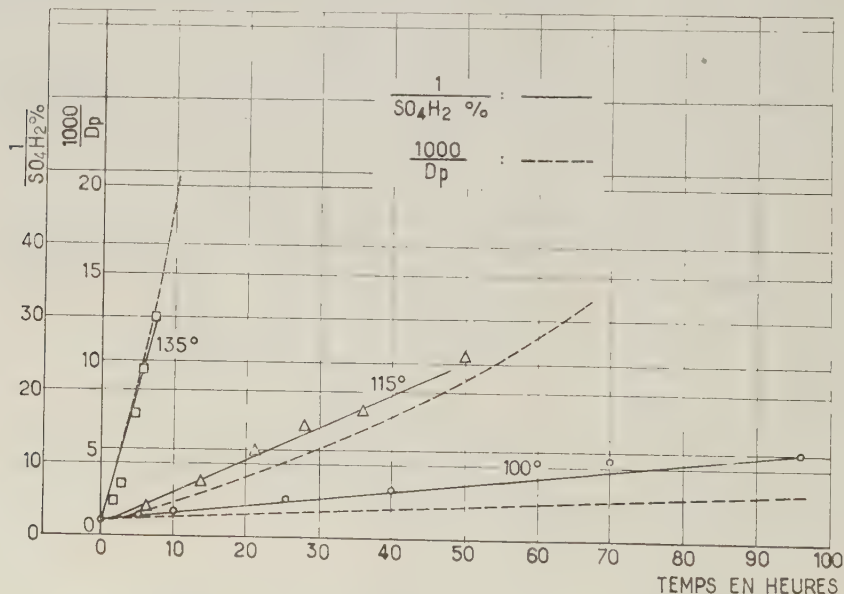


Fig. 9

II d. HYPOTHÈSE SUR LE MÉCANISME DE STABILISATION

Nous avons vu plus haut qu'en poursuivant suffisamment longtemps le traitement de stabilisation on constatait la formation d'une acidité supérieure à celle de l'acide sulfurique total. Ce phénomène apparaît clairement sur les graphiques stabilisation à 115° et à 135° . En effet, nous avons représenté, en fonction du temps de traitement exprimé en heures la résistance à l'épreuve TALIANI, le taux d'acide

sulfurique total, l'acidité libre exprimée en acide sulfurique pour cent et aussi l'inverse de cette dernière valeur.

Lors du traitement à 100° (fig. n° VI) les phénomènes sont moins accentués et les courbes qui les représentent ne sont pas significatives, au contraire à 115° et 135° elles nous semblent donner une interprétation intéressante. La résistance passe par un maximum puis décroît. « L'état limite » est de 86 minutes pour un traitement de 50 heures à 115° et tombe à 75 minutes pour le traitement de 7 heures à 135°. Or, nous constatons pour les mêmes durées de stabilisation une valeur minima de l'acidité. Ce phénomène est mis en évidence par la courbe des inverses de cette dernière valeur. Celle-ci rectiligne et ascendante à l'origine, ce qui vérifie d'ailleurs l'apparence de réaction du deuxième ordre, s'incurve et redescend après être passée par un sommet qui coïncide avec le maximum de résistance à l'épreuve TALIANI. Ainsi la stabilisation des cotons poudres à fort taux d'azote pourrait se ramener à un mécanisme assez simple. Élimination de l'acide sulfurique jusqu'à un taux de l'ordre de 0,03 p. 100 environ, sous l'effet d'une longue ébullition dans l'eau. Ce traitement a pour conséquence de dépolymériser la nitrocellulose et d'engendrer des produits dégradés instables. La superposition de ces deux phénomènes d'effet contraire fait que la stabilité passe par un maximum puis décroît. L'élévation des températures de traitement ne modifie pas exactement de la même manière la vitesse des deux réactions. La valeur du taux d'acide sulfurique à atteindre étant à peu près fixe, plus la température de traitement est élevée plus la dégradation est importante et plus la stabilité est faible.

IIe. RELATION ENTRE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES NITROCELLULOSES ET LEUR STABILITÉ

Précisons tout d'abord que nous entendons par composition chimique des nitrocelluloses celle des produits formés lors de la nitration et de la stabilisation dans l'eau, à l'exclusion de tous corps étrangers introduits, soit volontairement dans un but d'utilisation pratique, soit accidentellement dans la nitrocellulose et qui seraient susceptibles de modifier totalement la stabilité de celle-ci.

Ceci étant dit nous voyons que les constatations exposées au paragraphe précédent mettent en évidence de manière certaine, l'existence d'une relation cohérente entre la composition chimique des cotons poudres et leur stabilité.

La dépolymérisation s'accompagne de la formation de groupements chimiques dont l'acidité est mesurable et qui influent sur la résistance aux épreuves de stabilité.

Les méthodes analytiques utilisées ont permis de décomposer les phénomènes dont la somme était représentée par l'épreuve de résistance Taliani, établissant ainsi une relation entre des mesures scientifiques et une méthode d'épreuve empirique dont la valeur se trouve ainsi confirmée. Pour le laboratoire chargé de contrôler une fabrication il serait évidemment séduisant de substituer à une épreuve de résistance par étuvage, des dosages chimiques classiques. Malheureusement, dans la pratique il reste plus simple d'effectuer une épreuve de résistance codifiée que d'appliquer des méthodes analytiques qui sont délicates, dans l'état actuel des techniques et pour les concentrations envisagées. Toutefois, dans le cas de nitrocelluloses dont on ignore l'origine, les méthodes que nous avons mises au point pourront être utilisées avec avantage, permettant d'éviter le risque d'une explosion toujours possible lors de l'étuvage d'un coton poudre dont on ne connaît aucune caractéristique de fabrication. Ces méthodes trouveront dans un tel cas une application pratique intéressante.

II^f. ÉTUDE DES MODIFICATIONS PROPOSÉES EN VUE DE FACILITER OU D'AMÉLIORER LES PROCÉDÉS CLASSIQUES DE STABILISATION

Nous avons vu que la stabilisation des nitrocelluloses était un problème technique et économique important en raison des tonnages considérables représentés par les fabrications.

Nous avons vu également que le procédé classique de stabilisation, le seul qui ait suscité des réalisations industrielles, était basé sur l'ébullition dans l'eau à des températures plus ou moins élevées. Les développements que nous avons donnés, depuis le début de ce chapitre sur cette question, ont trait uniquement à ce procédé classique. Nous avons constaté que cette méthode mise au point empiriquement pouvait parfaitement se justifier d'un point de vue scientifique. Malheureusement cela ne remédie pas à son principal inconvénient : la consommation élevée de calories sous forme de vapeur. De nombreux chercheurs ont étudié la possibilité de remédier à ce fait soit en modifiant légèrement le procédé classique par addition dans l'eau d'agents alcalins ou tensio-actifs par exemple, soit en le transformant radicalement. Ils ont alors cherché à remplacer l'eau par des solvants organiques tels que l'alcool, soit à dissoudre la nitrocellulose et la reprécipiter par l'eau. Généralement ces études ont été conduites en fonction des résultats obtenus aux épreuves de résistance par chauffage, et n'ont jamais donné lieu à des applications industrielles. Nous avons donc jugé utile d'en faire un examen critique en utilisant les déductions du chapitre II sur le mécanisme de fixation de l'impureté sulfurique et en expérimentant quelques-uns de ces procédés, mais en prenant comme critère non pas les épreuves classiques de stabilité mais les dosages de l'acide sulfurique libre et de l'acide sulfurique total.

Parmi les nombreux corps que l'on a dissous dans les eaux d'ébullition afin de modifier le mécanisme de la stabilisation, les produits tensio-actifs tiennent une place importante. Essayés par STAUDINGER (24) puis par MOHR ils n'ont jamais apporté d'amélioration décisive. L'action, limitée toutefois, des corps à base d'oxyde d'éthylène, était expliquée par BRISSAUD, comme un phénomène de gonflement des fibres.

Depuis, GERTY et MORGAN (9) ont montré en 1951 que ces corps n'avaient pas d'influence marquée sur l'élimination de l'acide sulfurique, et les ont jugés sans intérêt pratique. Nos expériences (voir chapitre II, tableau IV) ont confirmé ce point de vue. La vitesse d'élimination n'est pas modifiée sensiblement, l'accessibilité aux cations reste nulle. En conséquence nous n'avons pas repris de nouveaux essais dans ce domaine.

Certains auteurs, dont BERL et RUEFF (1) ont préconisé l'emploi de mélanges tampons, à base de sels alcalins tels que l'acétate, le formiate ou le bicarbonate de sodium. Nous avons vu, au chapitre II, que ceux-ci ne pouvaient avoir d'action sur l'acide sulfurique occlus. L'action de l'ammoniaque, étudiée par REEVES et GIDDENS (22) est bien connue de tous les chimistes qui cherchent une stabilisation rapide et provisoire d'un échantillon en vue par exemple d'une analyse. Malheureusement il est également bien connu que les nitrocelluloses « stabilisées » de cette manière, soumises à un chauffage à température relativement élevée tel que l'épreuve Taliani à 135° se décomposent avec explosion. L'acide sulfurique a été neutralisé *in situ* ce qui permet de conserver quelque temps la nitrocellulose ou de la chauffer à 100° pour la sécher, mais la véritable cause de l'instabilité c'est-à-dire l'acide sulfurique, n'a pas été éliminée mais seulement masquée, sous

forme de sulfate d'ammonium. On peut imaginer que la décomposition entraînée par un chauffage énergétique, s'accompagne de formation d'acide nitrique, qui à son tour attaque le sel d'ammonium en libérant de l'acide sulfurique.

Divers brevets américains recommandent l'addition dans les eaux d'ébullition : d'urée, de diphenylamine, d'eau oxygénée, d'acide nitreux (2). On imagine mal en quoi ces corps pourraient avoir une action quelconque. Un point par contre nous a semblé intéressant à préciser, l'influence du pH sur la vitesse d'élimination. En effet, lors du traitement d'ébullition, la nitrocellulose libère des acides en quantités telles que le pH se fixe de lui-même entre 1,5 et 2. En fait la stabilisation se fait pratiquement à pH constant.

KULGRENN (14) a essayé de le modifier par addition d'acide nitrique dilué. Cette idée nous a semblé intéressante et nous l'avons expérimentée. Nous l'avons même complétée en réalisant des ébullitions à divers pH sans apport de cations, par renouvellement continu de l'eau. En effet, nous avons vu que les cations ne pouvaient pas avoir d'effet sur l'acide sulfurique retenu dans les nitrocelluloses fortement nitrées, mais il était nécessaire de vérifier que le pH n'avait pas d'influence sur la vitesse d'élimination.

TRAVAIL EXPÉRIMENTAL

Méthode KULGRENN. La nitrocellulose n° 4, 13,45 p. 100 d'azote, 0,480 p. 100 SO_3H_2 , a été soumise à une ébullition à 100° dans l'acide nitrique $\frac{1}{20}$.

Les résultats obtenus ont été les suivants :

DURÉE D'ÉBULLITION EN HEURES	ACIDE TOTAL	ACIDE LIBRE
8 heures	0,292	0,251
25 heures	0,247	0,217

La vitesse d'élimination de l'acide sulfurique n'est pas modifiée.

Modification du pH des eaux d'ébullition

Pour cette expérience nous avons réalisé le dispositif suivant : le ballon dans lequel la nitrocellulose est soumise à l'ébullition à reflux a été muni d'une adduction de vapeur et d'un trop-plein raccordé à un réfrigérant descendant. De cette manière, la dilution et l'élimination des acides émis entraîne une remontée du pH réglable en fonction du débit de vapeur. Nous avons appliqué ce traitement à la nitrocellulose n° 4 — 13,45 p. 100 d'azote, 0,480 p. 100 d'acide sulfurique — en contrôlant le pH des eaux et le taux d'acide sulfurique résiduaire.

Si on rapproche ces chiffres de ceux que l'on obtient au cours d'une ébullition conduite normalement, on constate que ce procédé comme le précédent n'a pas d'effet sensible sur la vitesse d'élimination.

DURÉE	PH	ACIDE RESTANT
<i>1^{re} expérience :</i>		
11 heures	3,2	0,324
25 —	3,5	0,266
33 —	3,5	0,207
41 —	3,5	0,177
<i>2^e expérience :</i>		
5 heures	5	0,348
10 —	4	0,302
20 —	5	0,251
29 —	5	0,228
38 —	5	0,191

IIg. ÉTUDE DES PROCÉDÉS NON CLASSIQUES DE STABILISATION

Si nous nous en tenons à l'hypothèse de l'occlusion stérique ces observations n'ont rien de surprenant et ne font que justifier l'insuccès des modifications proposées à la stabilisation classique. En revanche les méthodes basées sur des principes très différents se présentent sous un aspect beaucoup plus favorable. En effet, celles-ci font appel soit au gonflement ou à la dissolution de la nitrocellulose dans les solvants organiques, soit à une action mécanique énergique telle que l'application d'une forte pression. Ces procédés ayant été éprouvés en fonction de la résistance de la nitrocellulose aux épreuves de stabilité, nous en avons repris l'examen au point de vue du comportement de l'acide sulfurique. Ceci nous a conduit à reproduire expérimentalement quelques-uns d'entre eux.

GOUJON, puis STAUDINGER (24) et MOHR (19) ont signalé l'action stabilisante d'une forte pression mécanique. L'action favorable de liquides gonflant plus ou moins la nitrocellulose a été souvent citée : TOMANARI (25) a essayé l'éthanol, DOHLE et KUNTZ le méthanol, R. T. HUNG (11) l'acétone aqueux, BERL et RUEFF (1) l'acide acétique à 40 p. 100. Par contre STAUDINGER a reconnu l'inefficacité des liquides sans pouvoir solvant pour la nitrocellulose, C C14, CH C13, C6 H6. Reste la méthode par dissolution et reprecipitation étudiée en particulier par WIGRAM (27) dont nous reparlerons plus loin, lorsque nous étudierons l'influence du taux d'azote sur les problèmes de stabilisation.

TRAVAIL EXPÉRIMENTAL

Reprenant l'expérience de MOHR nous avons soumis un échantillon à une pression de 360 kg/cm². Le taux d'acide sulfurique était avant traitement de 0,480 p. 100 et après de 0,471 p. 100. Compte tenu de la précision des analyses, on peut estimer que l'influence de la pression est dans ce cas pratiquement nulle.

Remarquons toutefois que MOHR était parti de papier crêpé dont la cellulose est beaucoup moins organisée que celle des linters utilisés pour nos essais.

D'autre part afin de préciser le mécanisme d'action de l'alcool nous avons soumis l'échantillon n° 4 — 13,45 p. 100 d'azote — 0,480 p. 100 d'acide sulfurique, au traitement suivant :

Lavage à froid à l'alcool pour enlever l'eau; puis ébullition d'une heure à reflux en milieu alcoolique. Nous avons essayé l'éthanol et le méthanol.

	ACIDE TOTAL	ACIDE LIBRE
<i>Méthanol :</i>		
Après lavage à froid	0,223	0,270
Après ébullition d'une heure	0,028	0,00
<i>Éthanol :</i>		
Après lavage à froid	0,293	0,302
Après ébullition d'une heure	0,034	0,00

L'action rapide et efficace de l'alcool est clairement démontrée.

Ce procédé est d'ailleurs bien connu, et largement utilisé lorsqu'il s'agit de préparer commodément des échantillons stables. Il est malheureusement trop onéreux pour être utilisé à l'échelle industrielle. Pour notre part nous nous contenterons de retenir le fait suivant : les procédés efficaces de stabilisation impliquent un départ rapide de l'impureté sulfurique.

III. — INFLUENCE DU TAUX D'AZOTE SUR LES PROBLÈMES POSÉS PAR LA STABILISATION

Nous avons vu que les nitrocelluloses dont le taux d'azote est relativement faible, inférieur à 12 p. 100 sont faciles à purifier au point de vue de l'acide sulfurique. En revanche, elles sont extrêmement sensibles aux cations contenus dans les eaux de lavage et il suffit de les immerger, après nitrage, dans une quantité abondante d'eau non distillée pour que l'acide sulfurique soit neutralisé *in situ*. Ce qui ne veut pas dire d'ailleurs qu'elle soit, pour autant stables. Nous avons réalisé à ce sujet quelques expériences de nitrage et de stabilisation que nous avons suivies de la même manière que celles ayant trait aux nitrocelluloses fortement nitrées : dosages des acides sulfuriques libre et total.

IIIa. TRAVAIL EXPÉRIMENTAL

Les deux nitrocelluloses étudiées ont été nitrées en usine à la Poudrerie de Bergerac, puis immergées dans l'eau (eau de la Dordogne épurée physiquement) et rincées jusqu'à neutralité des eaux de lavage. Leurs taux d'azote étaient de 12,33 p. 100 et 11,64 p. 100. A noter que ces échantillons se décomposaient totalement et rapidement par chauffage à 135°.

Soumis à des traitements d'ébullition dans l'eau distillée, ils ont donné les résultats suivants :

DURÉE D'ÉBULLITION EN HEURES	ACIDE SULFURIQUE TOTAL	ACIDE SULFURIQUE LIBRE
	p. 100	p. 100
Échantillon à 12,33 p. 100 d'azote :		
Avant ébullition.....	0,608	0,009
1 heure.....	0,352	0,131
2 heures.....	0,321	0,217
5 heures.....	0,301	0,104
Échantillon à 11,67 p. 100 d'azote :		
Avant ébullition.....	0,524	0,014
1 heure.....	0,303	0,067
2 heures.....	0,258	0,180
5 heures.....	0,235	0,069

En outre nous avons dosé le calcium contenu dans le premier échantillon avant ébullition, nous en avons trouvé 0,24 p. 100, ce qui correspond à peu près à la formation quantitative de sulfate de calcium au contact de l'eau de rivière. Si nous comparons ces résultats à ceux que l'on a obtenus sur des nitrocelluloses de même taux d'azote et rincées à l'eau distillée (voir chapitre II, tableau II), on constate que la formation d'un sulfate minéral gêne considérablement le départ de l'acide sulfurique. Le sulfate doit d'abord être hydrolysé comme le montrent l'évolution des valeurs de l'acide sulfurique libre.

Nous avons augmenté la température du traitement d'ébullition en le portant à 120° et constaté le même phénomène, la vitesse d'élimination n'étant pas augmentée. Par contre un rinçage des nitrocelluloses avant stabilisation, au moyen d'acide chlorhydrique à 10 p. 100 suivi d'un lavage à l'eau distillée libère l'acide sulfurique. Nous avons trouvé des taux d'acide sulfurique libre de, respectivement, 0,581 p. 100 et 0,478 p. 100 et constaté que celui-ci s'élimine totalement en quelques heures d'ébullition. Le lavage acide a rendu aux nitrocelluloses préparées en usine (emploi d'eau de rivière) les propriétés observées sur les échantillons préparés au laboratoire (emploi d'eau distillée).

IIIb. INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

Ces expériences montrent que les phénomènes qui se produisent au cours de la stabilisation des nitrocelluloses à bas taux d'azote sont sensiblement différents de ceux que l'on observe sur des produits plus nitrés. Mais ce n'était pas là leur but essentiel, car il est bien connu dans la pratique que la stabilisation est grandement facilitée par la baisse du taux d'azote. De ces essais nous ne retiendrons que deux choses : la neutralisation *in situ* de l'acide sulfurique ne suffit pas à assurer la stabilité, la formation de sulfates semble amplement prouvée. Ce dernier point est important car il va nous permettre d'interpréter les phénomènes de stabilisation par dissolution et reprécipitation.

WIGRAM a dissous dans l'acétone une nitrocellulose à 13,4 p. 100 d'azote non stabilisée et précipité dans un grand excès d'eau le collodion obtenu. Il a constaté que le produit reprécipité était stable et exempt d'acide sulfurique. Cette expérience a d'ailleurs été reprise avec succès par CHEDIN et TRIBOT. Un échantillon de 15 grammes de nitrocellulose à 13,3 p. 100 d'azote et contenant 0,7 p. 100 d'acide sulfurique ayant été dissous dans 1 litre d'acétone et reprécipité dans 8 litres d'eau distillée, ces auteurs ont observé sur le produit finalement obtenu une bonne stabilité et un taux d'acide sulfurique de 0,1 p. 100. Mais WIGRAM a également expérimenté une nitrocellulose à 10 p. 100 d'azote et abouti à des observations opposées. Après reprécipitation le taux d'acide sulfurique n'avait pas varié et la stabilité était mauvaise.

Cette différence de comportement suivant le taux d'azote a été interprétée par MILES. Cet auteur admet que pour les nitrocelluloses fortement nitrées l'acide sulfurique libre est égal à l'acide sulfurique total. Dans ce cas, selon MILES la nitrocellulose renfermerait de l'acide sulfurique non combiné chimiquement, donc retenu par occlusion stérique. La destruction de la structure cristalline lors de la dissolution dans l'acétone suffit à libérer l'acide sulfurique qui passe en solution dans l'eau. Sur ce point, les nitrocelluloses à fort taux d'azote, nos expériences et les conclusions qui en découlent confirment pleinement l'interprétation de MILES. Au contraire pour les nitrocelluloses à bas taux d'azote nous croyons pouvoir avancer une explication toute différente de celle de MILES. En effet, rappelons que cet auteur admet, dans ce cas, que l'acide sulfurique total a une valeur supérieure à celle de l'acide libre (voir tableau chapitre II, § II) et que cette différence est due à la formation d'un ester entre l'acide sulfurique et la cellulose. Cet ester se conduirait comme la nitrocellulose lors d'un traitement par dissolution et précipitation, c'est-à-dire se dissoudrait et reprécipiterait avec elle sans se séparer dans l'eau.

Cette explication est incompatible avec les expériences que nous décrivons au chapitre II (§ V) et qui montrent que les différences de valeurs observées entre l'acide sulfurique total et l'acide sulfurique libre sont dues à la formation *in situ* d'un sulfate minéral. Cette observation nous permet de donner à l'expérience de WIGRAM sur les nitrocelluloses à bas taux d'azote une explication simple. Lors de la reprécipitation c'est le sulfate minéral qui est adsorbé sur le précipité. Ce fait est d'ailleurs bien connu de ceux qui effectuent des précipitations fractionnées et qui facilitent la floculation du précipité par addition d'un électrolyte : le sulfate de soude par exemple. Chose facile à vérifier, celui-ci reste en grande partie sur le produit fractionné.

Les observations de WIGRAM sur l'influence du taux d'azote dans les phénomènes de stabilisation par dissolution et reprécipitation sont donc confirmées par nos expériences et nous pensons en avoir donné une explication cohérente.

IV. — CONCLUSIONS DU CHAPITRE III

Retour sur le mécanisme de fixation de l'impureté sulfurique.

L'étude de ce mécanisme a été faite au chapitre II.

Nous avons fait des traitements soit de purification, soit de neutralisation uniquement en milieu aqueux. Nous avons vu que la facilité d'élimination comme l'accessibilité aux cations étaient fonction du taux d'azote. Nous en avons conclu

qu'il s'agissait d'un phénomène stérique, l'espace libre entre les chaînes étant fonction du degré d'estérification. Nous avons vu également que les phénomènes de stabilisation étaient directement liés au comportement de l'acide sulfurique.

L'étude de procédés spéciaux de stabilisation permet de contrôler la validité des conclusions précédentes.

En effet des procédés peuvent être partagés en deux catégories.

Les premiers font appel à la dissolution dans l'eau d'acides, de bases ou de produits tensioactifs. Leur inefficacité reconnue dans la pratique se trouve confirmée par nos expériences sur l'impureté sulfurique.

Les seconds font appel à des solvants organiques et ne sont efficaces que s'ils ont une action gonflante sur la nitrocellulose. C'est ainsi par exemple que l'alcool ou l'acétone agissent, alors que le benzène ou les solvants chlorés sont sans effet. A noter que les expériences sur la stabilité sont confirmées par celles sur l'impureté sulfurique. Celle-ci n'est éliminée que par les corps qui modifient la structure cristalline.

Nous voyons là une confirmation de l'hypothèse de l'occlusion stérique.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) BERL et RUEFF. — *Cellulose Chemie*, **14**, p. 113 (1933).
 - (2) Brevet U.S., n^{os} 1.893.677, 1.953.398, 2.077.455.
 - (3) BRICKNELL, TREVOY et SPINKS. — *Canad. J. Chem.*, **35** (704-714), 1957.
 - (4) BRISSAUD (L.). — *Mémorial des Poudres*, xxx, 211 (1948).
 - (5) CHEDIN (J.) et TRIBOT (A.). — *Mémor. Serv. Chim. État*, **32**, p. 145-219 (1945).
 - (6) CRAY (F. M.) et WESTRIP (G. M.). — *Trans. Faraday Soc.*, **21**, p. 326 (1925).
 - (7) DESMAROUX (J.). — *Leçons sur la nitrocellulose* (1927).
 - (8) FRITZ et LISICKI. — *Anal. Chem.*, **23**, 819 (1951).
 - (9) GERTY (L. H.). — *Ministry of Supply*. Waltham Abbey Essex England, oct. 1950.
 - (10) GOUJON. — *Mémorial Artillerie française*, 1928.
 - (11) HUNG (R. J.). — *Nitrokennia*, Ipartelepek, 132, 320 (déc. 1947).
 - (12) JACOBS (M. H.). — *Cold Spring Harbor Symposium on quantitative biology*, vol. VIII, p. 30 (1940).
 - (13) KNIGHT (R. S. G.). — *Thèse*, 1927.
 - (14) KULGRENN (C.). — *Svensk Tid*, **53**, 233 (1941).
 - (15) LOVECY (A. L.). — *Au outline of the Chemistry of Nitrocellulose stabilisation*.
 - (16) MATHIEU (M.). — *Réactions topochimiques*. Hermant, Paris (1936).
 - (17) MILES (F. D.). — *Cellulose Nitrate* Oliver & Boyd, Londres (1955).
 - (18) MILLER (C.). — *J. Chem. Soc.*, p. 401 (1940).
 - (19) MOHR (R.). — *Makromol Chem.*, **4**, 55-77 (1949).
 - (20) NICOLAS (L.). — *Journées internationales des plastiques*, Paris, 1955.
 - (21) PIEST. — *Zeit für Angerv. Chem.*, **26**, 661 (1953).
 - (22) REEVES (R. E.) et GIDDENS (J. E.). — *Ind. Eng. Chem.*, 39, n^o 10, p. 1306 (octobre 1947).
 - (23) STAUDINGER. — *Über der makomolekulare Chemie der Cellulose-Nitrate* (1945).
 - (24) STAUDINGER, DOHLE, KAUTZ. — *J. Prakt. Chem.*, **161**, 219 (1943).
 - (25) TOMONARI. — *Zeit. für Angerv. Chem.*, **47**, p. 47 (1934).
 - (26) VIEILLE. — *Mémorial des Poudres*, **22**, 311 (1926).
 - (27) WIGRAM. — *J. Phys. Chem.*, **35**, p. 536 (1931).
-

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

Vu et approuvé :

Paris, le 6 juin 1958

Le Doyen de la Faculté des Sciences.

J. PÉRÈS

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH

